



Ana Filipa Roque dos Santos Paulino

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

Estudo de Mercado de Tintas de Base Aquosa com Diferentes CPV

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Catarina Ralheta,
Resiquímica, Resinas Químicas, SA
Coorientador: Professor Doutor Mário Eusébio,
FCT-UNL

Júri: Presidente: Professora Doutora Isabel Coelho,
FCT-UNL

Arguente: Engenheira Maria da Conceição Ramos,
Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

Vogal: Doutora Catarina Ralheta,
Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2018

Ana Filipa Roque dos Santos Paulino

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

Estudo de Mercado de Tintas de Base Aquosa com Diferentes CPV

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Catarina Ralheta,
Resiquímica, Resinas Químicas, SA
Coorientador: Professor Doutor Mário Eusébio,
FCT-UNL

Júri: Presidente: Professora Doutora Isabel Coelho,
FCT-UNL

Arguente: Engenheira Maria da Conceição Ramos,
Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

Vogal: Doutora Catarina Ralheta,
Resiquímica, Resinas Químicas, S.A

Março 2018

Estudo de Mercado de Tintas de Base Aquosa com Diferentes CPV

Copyright © Ana Filipa Roque dos Santos Paulino e Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Resumo

As tintas e revestimentos decorativos têm dois objetivos essenciais, proteger o substrato onde serão aplicadas, bem como conferir um aspeto visual apelativo ao mesmo. Um dos principais mercados-alvo da indústria de tintas é o mercado da construção, nomeadamente revestimento de edifícios, tanto em exterior como interior, isto é, a sua aplicação para arquitetura. Como tal, existe uma estreita afinidade entre este sector e a área de construção, sendo que o seu desenvolvimento conduz inerentemente ao maior consumo destes produtos. Atualmente, Portugal tem visto um crescimento no segmento de turismo, que em conjunto com o desenvolvimento de plataformas de aluguer de habitações, levou a um investimento na reabilitação das mesmas, de forma a serem valorizadas.

Assim, com a presente dissertação, pretende-se fazer uma análise ao mercado das tintas de base aquosa com diferentes valores de Concentração de Pigmentos em Volume, comercializadas em Portugal, para aplicação em trabalhos no âmbito da renovação. Para tal, foram definidos quatro grupos de tintas a serem testadas, esmaltes, tintas acetinadas, tintas de exterior e tintas mate. Foram analisadas as características mais relevantes de cada grupo, como a aderência em esmaltes e tintas acetinadas, resistência à intempérie em tintas de exterior e facilidade de remoção de nódoas nas tintas mate.

Em termos de resultados, os esmaltes apresentam valores de brilho elevados e resistência ao empilhamento, bem como, valores de dureza satisfatórios, conferindo elevado grau de proteção ao substrato. As tintas acetinadas demonstram também valores de brilho e resistência ao empilhamento bastante bons. As tintas de exterior apresentam-se como resistentes à intempérie, sem particular alteração de cor e desenvolvimento de defeitos, com valores de permeabilidade ao vapor de água bastante satisfatórios e reduzida absorção de água. As tintas mate verificam-se, de um modo geral, resistentes ao polimento e à lavagem com água, demonstrando facilidade de remoção de nódoas e elevado nível de opacidade.

Abstract

Decorative paints and coatings have two essential objectives, to protect the substrate where they will be applied, as well as to give an appealing visual aspect to it. One of the main target markets of the paint industry is the construction market, namely the coating of buildings, both exterior and interior, that is, its application for architecture. As such, there is a close affinity between this sector and the construction area, and its development, inherently leads to higher consumption of these products. Currently, Portugal has seen a growth in the tourism segment, which together with the development of rental housing platforms, led to an investment in their rehabilitation, in order to be more valued.

Ergo, with this dissertation, it is intended to make an analysis to the market of aqueous based paints with different values of Pigment Volume Concentration, commercialized in Portugal, for application in works under the scope of renovation. For this, four groups of paints shall be tested, aqueous enamels, satin paints, exterior paints and matt paints were defined. The most relevant characteristics of each group were analysed, such as adhesion in enamels and satin paints, weathering resistance in exterior paints and stains' ease of removal in matt paints.

In terms of results, the enamels have high gloss values and great blocking resistance, as well as, satisfactory hardness values, giving a high degree of protection to the substrate. The satin paints also demonstrate very good gloss and blocking resistance values. The exterior paints are presented as weather resistant, with no colour change and no development of defects, with very satisfactory water vapor permeability values and reduced water absorption. Matt paints are generally resistant to polishing and washing with water, demonstrating the ease of stain removal and a high level of opacity.

Agradecimentos

O desenvolvimento e finalização desta dissertação não teria sido possível sem o contributo e ajuda inúmeras pessoas e, como tal, não podia deixar de lhes expressar o meu mais sincero agradecimento.

Ao Dr. Marcos Lagoa, Administrador da Resiquímica, e à Eng.^a Susana Carvalho, Diretora Técnica da Resiquímica, por me terem cedido a oportunidade de estagiar na empresa.

À Doutora Catarina Ralheta, minha orientadora, pela disponibilidade demonstrada ao longo dos seis meses, por todos os conselhos e ensinamentos partilhados e, acima de tudo, por todo o empenho demonstrado na orientação do meu trabalho e tempo pessoal dispensado.

Ao meu co-orientador Professor Doutor Mário Eusébio pelos conselhos e sugestões sugeridas durante a redação da dissertação.

Aos meus colegas do Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação Artur Correia, Marta Santos, Bernardo Lampreia e Abílio Pereira pelo acompanhamento do meu trabalho, disponibilidade demonstrada e também pela amizade e momentos mais descontraídos. Ao Artur Correia e à Marta Santos, um especial agradecimento, por todos os ensinamentos, conselhos, grande paciência demonstrada e ajuda prestada, durante a realização do trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento Rui Maia, Jaime Silva, Maria Godinho, Ricardo Rosa e Joana Matos e do Laboratório de Controlo de Qualidade Susana Veloso, Anca Puiu e Rui Noel, pela ajuda prestada, pela boa disposição e simpatia constantes.

À Eng.^a Conceição Mouro, à Eng.^a. Ana Mourão, à Eng.^a Maria España e ao Doutor Jorge Moniz pela ajuda e simpatia demonstradas.

À Dona Madalena pela permanente boa disposição e amizade demonstradas.

Às minhas amigas e antigas colegas de casa, Rita Serra e Joana Pereira, pela motivação, companheirismo e preocupação.

E finalmente, aos meus pais, obrigada pela motivação e apoio incondicional, sem vós não teria sido possível.

Índice

1	Enquadramento e Objetivos.....	1
1.1	Apresentação de empresa	1
2	Polímeros	5
2.1	Definição.....	5
2.2	Propriedades	5
3	Tintas	17
3.1	Definição.....	17
3.2	Constituintes	17
3.3	Formação da película de filme	23
3.4	Características do filme seco	24
3.5	Comportamento Reológico	25
4	Métodos Experimentais.....	29
4.1	Produto tal qual.....	29
4.2	Propriedades do Produto Aplicado	31
5	Discussão e apresentação de Resultados	43
5.1	Esmalte Aquoso	44
5.2	Tintas Acetinadas	60
5.3	Tintas Exteriores.....	66
5.4	Tintas Mate.....	75
6	Conclusões e Proposta de Trabalho Futuro	95
	Referências Bibliográficas.....	99
	Anexo A	103

Índice de Figuras

Figura 2.2.1 – Força Mecânica segundo o peso molecular.....	6
Figura 2.2.2 – Distribuição dos pesos moleculares.....	6
Figura 2.2.3 – Exemplo de uma reação de condensação	8
Figura 2.2.4 – Esquema da reação de polimerização por adição	8
Figura 2.2.5 - Classificação de polímeros segundo a sua origem	9
Figura 2.2.6 – Classificação dos polímeros quanto à taticidade, isotático, sindiotático e atático	10
Figura 2.2.7 – Representação esquemática de uma gota de emulsão alquídica	12
Figura 2.2.8 – Mecanismos da emulsão	13
Figura 2.2.9 – Exemplos de monómeros acrílicos, acrilato de metilo, metacrilato de metilo e ácido acrílico	14
Figura 3.2.1 - Tipos de revestimentos aquosos de acordo com a sua aplicação e alguns ligantes apropriados	19
Figura 3.2.2 – Exemplo da dispersão de um pigmento com bloco de ancoragem)	21
Figura 3.2.3 - Derivados de isotiazolinona, Metilisotiazolino (MIT), Metilcloroisotiazolinona (CMIT), Benzisotiazolinona (BIT).....	22
Figura 3.3.1 – Estágios da formação de filme em latexes	23
Figura 3.4.1 – Tipos de falhas revestimento-substrato.....	24
Figura 3.5.1 – Modelo dos dois pratos 1) líquido arrastado, 2) força aplicada ao prato de área A, 3) prato estacionário. Primeira parte: baixa taxa de deformação, Segunda parte: alta taxa de deformação.....	26
Figura 3.5.2 - Curva tensão de cisalhamento versus taxa de deformação	27
Figura 3.5.3 – Influência da tensão de cisalhamento na viscosidade dos fluidos tixotrópicos e reopléticos	28
Figura 4.2.1 – Coordenadas espaciais do sistema CIELab	32
Figura 4.2.2 - Classificação segundo o método da quadrícula	37
Figura 5.1.1 - Composição dos esmaltes brancos	45
Figura 5.1.2 – Composição dos esmaltes verdes	46
Figura 5.1.3 – Razão de Contraste dos esmaltes brancos	48
Figura 5.1.4 – Razão de Contraste dos esmaltes verdes	49
Figura 5.1.5 – Efeito Baba de caracol nos esmaltes brancos.....	50
Figura 5.1.6 - Efeito baba de caracol nos esmaltes verdes.....	51
Figura 5.1.7 – Aceitação de Cor dos esmaltes brancos.....	51
Figura 5.1.8 – Aceitação de cor dos esmaltes verdes	52
Figura 5.1.9 – Aderência em seco dos esmaltes brancos com 1 dia de secagem	53

Figura 5.1.10 – Aderência em seco dos esmaltes brancos com 7 dias de secagem	53
Figura 5.1.11 – Aderência em húmido dos esmaltes brancos com 1 dia de secagem	54
Figura 5.1.12 – Aderência em húmidos dos esmaltes brancos com 7 dias de secagem	54
Figura 5.1.13 – Aderência em seco dos esmaltes verdes com 1 dia de secagem.....	55
Figura 5.1.14 – Aderência em seco dos esmaltes verdes com 7 dias de secagem.....	55
Figura 5.1.15 – Aderência em húmido dos esmaltes verdes com 1 dia de secagem	56
Figura 5.1.16 – Aderência em húmido dos esmaltes verdes com 7 dias de secagem	56
Figura 5.1.17 – Variação de Brilho Especular com o Envelhecimento Artificial dos esmaltes Brancos	58
Figura 5.1.18 – Variação de Brilho Especular com o Envelhecimento Artificial dos esmaltes verdes.....	59
Figura 5.2.1 -Composição das tintas acetinadas brancas.....	61
Figura 5.2.2 – Razão de contraste das tintas acetinadas	63
Figura 5.2.3 – Efeito baba de caracol nas tintas acetinadas	63
Figura 5.2.4 – Aceitação de cor das tintas acetinadas.....	64
Figura 5.2.5 – Aderência em seco das tintas acetinadas com 1 dia de secagem.....	64
Figura 5.2.6 – Aderência em seco das tintas acetinadas com 7 dias de secagem	65
Figura 5.2.7 – Aderência em húmido das tintas acetinadas com 1 dia de secagem.....	65
Figura 5.2.8 – Aderência em húmido das tintas acetinadas com 7 dias de secagem.....	66
Figura 5.3.1 – Composição das tintas de exterior	67
Figura 5.3.2 – Razão de Contraste das tintas de exterior	69
Figura 5.3.3 – Efeito baba de caracol nas tintas de exterior.....	69
Figura 5.3.4 – Aceitação de cor das tintas de exterior	70
Figura 5.3.5 - Resistência à chuva com 45 min de secagem (esquerda) e com uma 1 hora de secagem (direita), I, J, K, L	71
Figura 5.3.6 – Permeabilidade ao vapor de água das tintas de exterior	71
Figura 5.3.7 – Absorção cíclica de água das tintas de exterior	72
Figura 5.3.8 – Resultado da resistência a alcalinidade após os 28 dias, da esquerda para a direita, I, J, K, l	74
Figura 5.4.1 – Composição das tintas mate brancas.....	76
Figura 5.4.2 – Composição das tintas mate de cor	77
Figura 5.4.3 – Razão de Contraste das tintas mate brancas.....	79
Figura 5.4.4 – Razão de contraste das tintas mate de cor	80
Figura 5.4.5 – Resistência ao polimento em seco das tintas mate brancas	80
Figura 5.4.6 – Resistência ao polimento em Húmido das tintas mate brancas.....	81
Figura 5.4.7 – Resistência ao polimento em seco das tintas mate de cor	81

Figura 5.4.8 – Resistência ao polimento em húmido das tintas mate de cor	82
Figura 5.4.9 – Efeito caracol das tintas mate brancas	82
Figura 5.4.10 – Efeito baba de caracol nas tintas mate	83
Figura 5.4.11 – Aceitação de cor das tintas mate brancas.....	83
Figura 5.4.12 – Aceitação de cor das tintas mate de cor	84
Figura 5.4.13 – Resistência ao manchamento com lavagem com produto de limpeza diluído em água nas tintas mate brancas.....	84
Figura 5.4.14 – Resistência ao manchamento por marcadores das tintas mate brancas..	85
Figura 5.4.15 – Resistência ao manchamento com lavagem com produto químico diluído em água das tintas mate de cor	85
Figura 5.4.16 – Resistência ao manchamento por marcadores das tintas mate de cor.....	86
Figura 5.4.17 – Permeabilidade ao vapor de água das tintas mate brancas.....	86
Figura 5.4.18 – Permeabilidade ao vapor de água das tintas mate de cor	87
Figura 5.4.19 – Permeabilidade à água líquida das tintas mate brancas	87
Figura 5.4.20 – Permeabilidade à água líquida das tintas mate de cor	88
Figura 5.4.21 – Argamassas revestidas após os 28 dias de ensaio, M, N, O, P.....	90
Figura 5.4.22 – Argamassas revestidas após os 28 dias de ensaio,: M1, N1, O1, P1.....	92

Índice de Tabelas

Tabela 3.2.1 – Resumo das características dos pigmentos e cargas	18
Tabela 3.2.2 – Resumo da variação das características afetadas pelo CPV.....	20
Tabela 4.2.1 – Classificação da tinta de acordo com a perda de espessura.....	34
Tabela 4.2.2 – Classificação consoante a espessura de ar equivalente	40
Tabela 4.2.3 – Classificação consoante o nível de permeabilidade à água.....	41
Tabela 5.1.1 – Propriedades tal qual dos esmaltes brancos	45
Tabela 5.1.2 – Propriedades tal qual dos esmaltes verdes	45
Tabela 5.1.3 – Propriedades gerais da aplicação dos esmaltes brancos	47
Tabela 5.1.4 – Propriedades gerais da aplicação dos esmaltes verdes	48
Tabela 5.1.5 – Dureza dos esmaltes brancos	49
Tabela 5.1.6 – Dureza dos esmaltes verdes	50
Tabela 5.1.7 – Propriedades Elastoméricas dos esmaltes brancos	57
Tabela 5.1.8 – Propriedades elastoméricas dos esmaltes verdes.....	57
Tabela 5.1.9 – Resistência ao empilhamento dos esmaltes brancos.....	57
Tabela 5.1.10 – Resistência ao empilhamento dos esmaltes verdes	58
Tabela 5.1.11 – Características após Envelhecimento Artificial dos esmaltes brancos	59
Tabela 5.1.12 – Características após Envelhecimento Artificial dos esmaltes verdes	60
Tabela 5.2.1 – Características tal qual das tintas acetinadas	60
Tabela 5.2.2 – Propriedades Gerais da aplicação das tintas acetinadas.....	62
Tabela 5.2.3 – Propriedades de superfície das tintas acetinadas	66
Tabela 5.3.1 – Propriedades tal qual das tintas de exterior	67
Tabela 5.3.2 – Propriedades gerais da aplicação das tintas exteriores	68
Tabela 5.3.3 – Resistência à chuva e temperatura mínima de formação de filme	70
Tabela 5.3.4 – Resistência à alcalinidade com filme destacável e sobre argamassa.....	73
Tabela 5.3.5 – Alteração de cor por exposição a raios UV das tintas de exterior	74
Tabela 5.3.6 – Envelhecimento Artificial em QUV das tintas de exterior	75
Tabela 5.4.1 – Propriedades tal qual das tintas mate brancas.....	75
Tabela 5.4.2 – Propriedades tal qual das tintas mate de cor	76
Tabela 5.4.3 – Propriedades da aplicação das tintas mate brancas	78
Tabela 5.4.4 – Propriedades gerais da aplicação das tintas mate de cor	79
Tabela 5.4.5 – Resistência à alcalinidade em filme destacável e sobre argamassa.....	89
Tabela 5.4.6 – Resistência à alcalinidade com filme destacável e sobre argamassa das tintas mate de cor	91

Tabela 5.4.7 – Envelhecimento Acelerado Artificial em QUV das tintas mate brancas.....	92
Tabela 5.4.8 – Envelhecimento Acelerado Artificial em QUV das tintas mate de cor	93

Índice de Equações

Equação 2.2.1 – Média numérica.....	6
Equação 2.2.2 – Média Mssica	6
Equação 3.2.1 – Concentração de Pigmento em Volume	19
Equação 3.5.1 – Tensão de Cisalhamento.....	26
Equação 3.5.2 – Taxa de Deformação	26
Equação 3.5.3 – Viscosidade via tensão de cisalhamento e taxa de deformação	26
Equação 4.1.1 – Cálculo do Resíduo Sólido.....	29
Equação 4.1.2 – Valor de viscosidade Stormer	29
Equação 4.1.3 – Densidade de um revestimento.....	30
Equação 4.1.4 – Valor do teor em ligante.....	31
Equação 4.1.5 – Reação de calcinação	31
Equação 4.1.6 – Cálculo do teor de carbonatos.....	31
Equação 4.2.1 – Resistência ao empilhamento	35
Equação 4.2.2 – Variação de Brilho.....	36
Equação 4.2.3 – Absorção de água	37
Equação 4.2.4 – Perda de peso	37
Equação 4.2.5 – Resistência à alcalinidade (filme destacável)	38
Equação 4.2.6 – Permeabilidade ao vapor de água	39
Equação 4.2.7 – Espessura de ar equivalente	40
Equação 4.2.8 – Permeabilidade à água líquida	40
Equação 4.2.9 – Percentagem de alongamento à rutura.....	41

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

CMC	Concentração Micelar Crítica
COV	Composto Orgânico Volátil
CPV	Concentração de Pigmento em Volume
CPV_c	Concentração de Pigmento em Volume crítica
KU	Unidades de Krebs
MMA	Metacrilato de Metilo
NP	Norma Portuguesa
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
REH	Resistência à Esfrega Húmida
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Fusão Cristalina
TMFF	Temperatura Mínima de Formação de Filme
u.a.	Unidade arbitrária
u.b.	Unidade de brilho
UV	Ultravioleta

1 Enquadramento e Objetivos

Os revestimentos decorativos, nomeadamente, tintas, esmaltes e vernizes, por exemplo, têm como principais funções a proteção do substrato onde serão aplicadas e a componente estética. De um modo global, as tintas são constituídas por ligante, pigmentos e cargas, meio solvente e aditivos. O ligante, constituído por polímeros, tem particular destaque, na medida em que é o meio de ligação entre todos os componentes e confere propriedades de relevo, por exemplo, a aderência a substratos, entrando, normalmente em quantidades significativas nas suas formulações.

As tintas podem ser divididas em dois grandes grupos, tintas de base aquosa e tintas de base solvente, todavia existem compostos nestes revestimentos com características nocivas à saúde, bem como, ao ambiente, particularmente no segundo grupo. Desta forma e com intuito de reduzir o conteúdo de Compostos Orgânicos Voláteis (COV), surge a Diretiva 2004/42/CE de 21 de Abril de 2004, com ênfase na redução da emissão destes compostos nas tintas de base solvente. Esta legislação favoreceu o desenvolvimento de tecnologias mais ambientalmente sustentáveis, dando-se grande foco a tintas de base aquosa.

Existe uma estreita relação entre o consumo de tintas e o desenvolvimento do sector imobiliário e da construção, na medida em que estas podem ser formuladas para arquitetura. Com o crescente turismo em Portugal, tem-se visto um crescimento nesse sector, particularmente em termos de renovações, isto é, a existência de obras com objetivo de fornecer um novo visual a uma moradia já existente.

Com a presente dissertação pretende-se conhecer o mercado das tintas de base aquosa comercializadas em Portugal, focado, primordialmente, na área de renovação. Para tal, a análise consistirá na segmentação das tintas em grupos, com diferente Concentração de Pigmentos em Volume (CPV): esmalte, tinta acetinada, tinta de exterior e tinta mate, sendo avaliadas as propriedades mais relevantes para o seu desempenho, de acordo com as suas eventuais aplicações. Para cada grupo, foram selecionadas as quatro amostras mais significativas do mercado, em branco, e, adicionalmente, nos grupos esmalte e tinta mate, quatro amostras de cor forte, a fim de se avaliar se existirão discrepâncias no seu desempenho face aos seus pares.

Os objetivos deste trabalho assentam, então, nos seguintes, pontos:

- Estudo e seleção das tintas de base aquosa mais representativas do mercado português;
- Determinação das suas propriedades, tendo em conta a sua possível utilização e características de relevo;
- Análise global da performance de cada grupo.

Os objetivos acima mencionados são de interesse para a Resiquímica – Resinas Químicas, S.A., empresa onde foi realizado o trabalho experimental, na medida em que se trata de uma empresa produtora de polímeros cujo mercado-alvo tem sido sobretudo a indústria das tintas e revestimentos.

1.1 Apresentação de empresa

1.1.1 História da empresa

A Resiquímica – Resinas Químicas, S.A., fundada em 1957 em Mem Martins, denominada Resintela, em conjunto com a SARL – Sephulchre, Lda., e ainda pela Reichhold Chemie, AG. A Socer,

com participação de 25%, foi o grande impulsionador da empresa, com o objetivo de acrescentar valor ao produto de base da sua atividade de extração da resina do pinheiro, a colofónia.

Em abril de 1961, é constituída a atual Resiquímica – Resinas Químicas, S.A., mantendo a forma jurídica de sociedade por quotas de responsabilidade limitada.

Em 1963, com o aumento significativo do capital social inicia-se uma nova fase de expansão da empresa, com a produção de novos tipos de resinas destinadas a uma multitude de indústrias.

A entrada do grupo Hoechst como sócio da Resiquímica em 1966, trouxe novas perspetivas de crescimento. Assim, com esta alteração, a Hoechst, a Socer e a Hercúles, passaram a deter quotas do capital da empresa na ordem dos 50%, 25% e 25%, respetivamente. Esta integração levou a uma evolução tecnológica e acesso a processos de fabrico tais, que afirmaram a Resiquímica como o maior produtor de resinas sintéticas em Portugal. No ano de 1975, o licenciamento das resinas é transferido para a Hoescht.

Em fevereiro de 1995, a empresa implementou um sistema para a qualidade, que foi certificado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ). No ano de 1997, a empresa foi certificada pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER), de acordo com o referencial NP EN ISO 9001. No ano de 2007 certificou-se no Sistema de Gestão Ambiental de acordo com a ISO 14001, e detém desde o início de 2008 a Licença Ambiental por um período de 10 anos. No mesmo ano, a Clariant International, Ltd., adquire a totalidade da quota da Hoescht, AG.

Em 2002, deu-se a aquisição da quota da Clariant International, Ltd., na Resiquímica, pelo grupo Socer, passando a Resiquímica a sociedade anónima, com o desígnio Resiquímica – Resinas Químicas, S.A. e empregando, atualmente, cerca de 135 pessoas, num complexo industrial com uma área de 67 000 m², aproximadamente.

Atualmente, e tendo em vista o constante crescimento e avanço tecnológico, foram feitos investimentos na produção e em equipamentos de instrumentação, controlo de qualidade e laboratórios de investigação e desenvolvimento. Tornou a Resiquímica responsável pela produção em larga escala de uma vasta gama de resinas, emulsões e aditivos, destinadas às indústrias de tintas, adesivos, vernizes, têxteis e materiais compósitos.

1.1.2 Laboratórios

A Resiquímica dispõe de três modernos laboratórios, equipados com avançados recursos para as suas áreas de atuação: Controlo da Qualidade (LCQ), Assistência Técnica e Aplicação (ATA) e Investigação e Desenvolvimento (LID). Os três laboratórios interagem entre si e com os restantes setores da empresa, tendo como objetivo o fornecimento de um serviço ajustado aos diversos mercados e à inteira disposição do cliente.

Refere-se ainda a conjugação da experiência de mercado com elevada qualificação dos elementos mais jovens, totalizando mais de 15% dos colaboradores da empresa, metade dos quais com qualificação superior.

1.1.3 Qualidade, ambiente e segurança

A empresa tem implementado o Sistema de Gestão da Qualidade e um Sistema de Gestão Ambiental, de acordo com as normas N EN ISO 9001 e NP EN ISO 14001, respetivamente. A entidade certificadora é a N – Associação Portuguesa de Certificação. Esta confere à empresa certificados de conformidade, a possibilidade de utilização de símbolos de certificação e a utilização de bandeiras.

Possui uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR), que sofreu uma expansão no ano de 1999, com intuito de minimizar a produção de resíduos, o consumo de recursos naturais

e a produção de efluentes líquidos. Tem um sistema de arejamento único em Portugal e tecnologia de automação e controlo que permitem supervisionar e comandar os processos à distância, otimizando o processo

Salienta-se a preocupação da empresa com a segurança de pessoas e bens, bem como com a prevenção de acidentes procurando identificar e avaliar riscos decorrentes da sua atividade, atuando no sentido da sua minimização.

Está situada num meio urbano, onde as questões de segurança são muito sensíveis com repercussões no ambiente, em caso de acidente. As preocupações ao nível da segurança são visíveis nos investimentos efetuados: controlo automático da produção, equipamentos mais seguros e meios de apoio à emergência e também nos procedimentos implementados. As boas práticas de segurança são uma preocupação que se reflete na atitude dos colaboradores e na prestação do seu trabalho. Isto é conseguido com a formação contínua aos colaboradores.

1.1.4 Responsabilidade Social

A Resiquímica aposta numa estratégia de Responsabilidade Social Empresarial (SER) coerente, baseada na integridade e em valores sólidos, proporcionando benefícios aos seus colaboradores e contribuindo para o bem-estar da sociedade. É uma empresa química socialmente responsável e em 2010 criou o projeto Resiquímica Solidária (RQ-SOL), no âmbito do qual se desenvolvem numerosas ações desde 2011.

Compromete-se a preservar o ambiente e promover a adoção de práticas ambientalmente sustentáveis e responsáveis, divulgar e comunicar a sua política de forma transparente e ativa. Bem como, informar e sensibilizar os colaboradores, fornecedores, clientes e partes interessadas, em geral, sobre as práticas de Responsabilidade Social e proporcionar iniciativas que contribuem para o desenvolvimento e valorização pessoal e profissional dos seus colaboradores.

2 Polímeros

2.1 Definição

O vocábulo polímero deriva da conjugação dos étimos gregos poly (muito) e mer (partes), traduzindo-se numa substância constituída por macromoléculas, que, por sua vez, são formadas a partir de unidades estruturais repetitivas mais pequenas, os monómeros. Unidos entre si através de ligações covalentes (Cowie and Arrighi, 2007).

Para que ocorra a reação de polimerização, é imprescindível que as moléculas envolvidas possuam, no mínimo, dois locais reativos, permitindo o crescimento da cadeia. O número de sítios reativos existentes por monómero denomina-se funcionalidade, obtendo-se através da presença de grupos funcionais ou ligações duplas reativas. Por sua vez, as diferentes funcionalidades conduzem a polímeros com diferentes estruturas, isto é, a bifuncionalidade origina cadeias lineares, ao passo que a polifuncionalidade leva ao desenvolvimento de cadeias ramificadas. Sendo possível evoluir ainda para estruturas tridimensionais, contendo ramificação e reticulação (Canevarolo Jr., 2006).

A constituição do polímero está dependente dos monómeros que o formam, se forem todos do mesmo tipo, dá-se o nome de homopolímero, sendo esta a forma mais simples, no entanto, mesmo sendo formados pelo mesmo monómero estes podem diferir em termos de microestrutura, grau de polimerização ou até arquitetura. Por outro lado, se forem duas unidades estruturais distintas diz-se que é um copolímero, usufruindo de propriedades intermédias de ambos (Rubinstein and Colby, 2003).

A grande relevância e versatilidade dos polímeros é facilmente perceptível quando se tem em conta a quantidade de aplicações em que estes estão inseridos, passando por áreas tão distintas como a medicina, indústria química, construção civil e até mesmo agricultura. O primeiro polímero sintético, nitrato de celulose, foi derivado do algodão por Christian Frederi em 1846, porém só em 1920 foi proposta a hipótese da estrutura macromolecular por Staudinger (Saunders, 1988).

2.2 Propriedades

Embora exista uma multitude de características que tornam a utilização de polímeros tão comum, as mais importantes podem resumir-se nas seguintes (Carvalho, 2001).

2.2.1 Peso molar e distribuição

O material polimérico diferencia-se dos restantes por deter uma cadeia longa, ou seja, com elevado peso molecular, que, portanto, determinará as suas propriedades físico-químicas, concluindo-se rapidamente que o seu conhecimento e controlo são fundamentais (Bower, 2002).

De um modo geral, é correto afirmar que a maioria das propriedades mecânicas associadas a estes materiais, são consequência do grande peso molar e variam com a mesma. Na Figura 2.2.1 – Força Mecânica segundo o peso molecular, adaptado de (O'dian, 2004), verifica-se como o crescimento da massa implica um aumento da força mecânica, sendo necessário um valor mínimo de peso molar. Esta interação pode-se generalizar para outras propriedades (Onyon, 1972; O'dian, 2004).

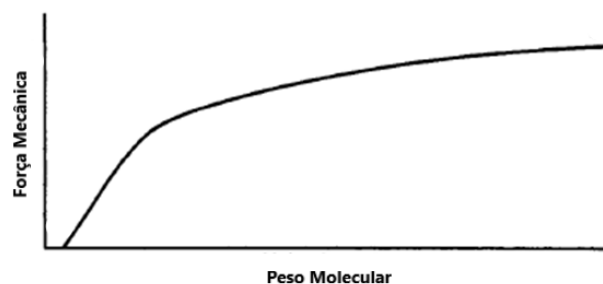


Figura 2.2.1 – Força Mecânica segundo o peso molecular, adaptado de (O dian, 2004)

Os polímeros não são considerados compostos puros, isto é, são polidispersos em termos de pesos moleculares, na medida em que apresentam moléculas com diferentes graus de polimerização, como se conclui, na Figura 2.2.2 (Coleman and Painter, 1998).

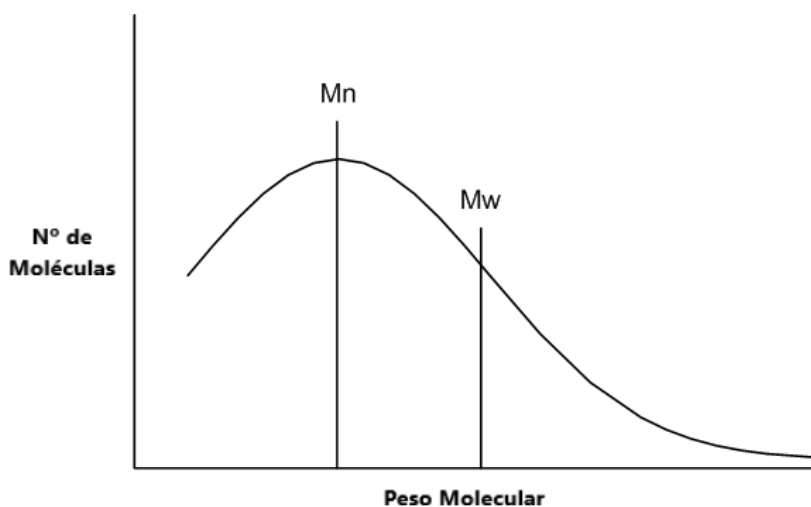


Figura 2.2.2 – Distribuição dos pesos moleculares adaptado de (Tangram Technology Ltd. - TI-Polymer - PP - Controlled Rheology, 2018)

Deve-se, por conseguinte, calcular a média. Usualmente, são empregues dois tipos de médias, a média numérica \bar{M}_n , presente na Equação 2.2.1.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}{N_i}$$

Equação 2.2.1 – Média numérica

Onde w_i , N_i e M_i , são respetivamente a massa, o número de moles e massa molecular de cada uma das cadeias, e a média mássica, \bar{M}_w , na Equação 2.2.2.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}$$

Equação 2.2.2 – Média Mássica

2.2.2 Morfologia

É possível classificar os polímeros quanto à sua morfologia como amorfos ou cristalinos. Os primeiros caracterizam-se por não ter capacidade de cristalização, na medida em que as suas cadeias não se encontram organizadas, o empacotamento das mesmas não possui uma unidade repetitiva bem definida. Já os segundos possuem cadeias ordenadas, tendo uma forma definida (Mackley, 1994).

2.2.3 Características térmicas

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz ou um fluido viscoso, sendo função da agitação dos átomos, que, por sua vez, é proporcional à temperatura. De um modo geral, consideram-se duas temperaturas de transição, a vítrea e a de fusão (Felipetto, 2003).

A temperatura de transição vítrea (T_g) ou transição dúctil é uma transição que ocorre somente em polímeros amorfos, cujas cadeias não se encontram ordenadas. Este passa de um estado rígido/estado vítreo a uma forma mais flexível quando ultrapassada essa temperatura, visto que as cadeias ganham energia calorífica e começam a movimentar-se com relativa liberdade, devido ao volume livre existente ('The Glass Transition', 2018; Peacock and Calhoun, 2006).

Por outro lado, a temperatura de fusão cristalina (T_m), como o nome indica, dá-se apenas em polímeros cristalinos, isto é, polímeros que formam cristalites. Estes pequenos cristais são compostos de segmentos de cadeias lineares, que apresentam um elevado grau de organização, de inúmeras moléculas adjacentes, envoltas numa matriz amorfa. Ao ultrapassar essa temperatura, a energia do sistema atinge o nível exigido para vencer as forças intermoleculares, destruindo a estrutura regular do empacotamento, passando a estar no estado viscoso. A temperatura abaixo desta, somente existem movimentos vibracionais, estando o polímero num estado bastante rígido (Sperling, 2006).

2.2.4 Reação de polimerização

Em 1928, Carothers separou os polímeros pela reação que lhes dá origem, polimerização por condensação ou por adição, consoante a unidade repetitiva mantinha os átomos do monómero que lhe daria origem. Todavia, a terminologia mais recente classifica-as como por passos e em cadeia, respetivamente (Cowie and Arrighi, 2007).

Polimerização por condensação

A polimerização por etapas consiste na ligação sucessiva de grupos funcionais reativos (funcionalidade mínima de 2) existentes nos materiais iniciais, aumentando o tamanho da cadeia. Esta reação leva à libertação de produtos de baixa peso molar, como por exemplo H_2O , HCl e NH_3 , em cada passo reacional, cuja remoção é essencial para controlar a velocidade do processo (Cheremisinoff, 1989).

O peso molar aumenta com o tempo de reação, isto é, monómeros combinam-se de forma a originar dímeros, que, por sua vez, se juntam resultando em oligómeros com maior peso molecular. Este processo tem a desvantagem de ser extremamente lento e endotérmico, terminando quando um dos reagentes é totalmente consumido (Coleman and Painter, 1998).

Os produtos resultantes deste processo apresentam, geralmente, pesos inferiores a 20 000, com uma distribuição de massas muito acentuada. São produzidos, deste modo, poliésteres (poliésteres insaturados, resinas alquídicas) e poliamidas (nylon ou kevlar), por exemplo. A reação encontra-se sistematizada, na Figura 2.2.3 (*Condensation Polymers - Chemistry LibreTexts*, 2015).

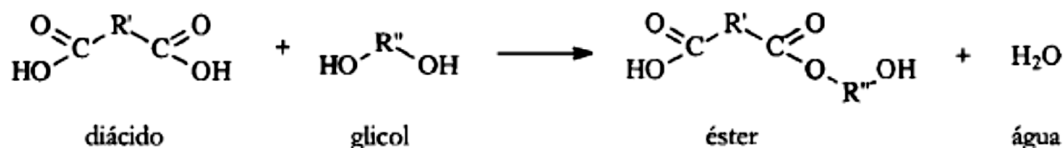


Figura 2.2.3 – Exemplo de uma reação de condensação, adaptado de (Para, 2014)

Polimerização por adição

Ocorre através do acréscimo de um monómero de ligação dupla a uma espécie química ativada, que, tanto pode ser um monómero como uma cadeia polimérica, e engloba três fases, iniciação, propagação e terminação, sem existir eliminação de moléculas pequenas.

A *iniciação* dá-se através da utilização de um iniciador termicamente instável, um peróxido por exemplo, que se decomporá em radicais livres. De seguida, irá atacar a ligação dupla do monómero, rompendo-a e formando uma simples com este, iniciando assim a polimerização com a criação de um centro ativo. É o passo que controla a velocidade da reação e necessita de energia para romper a ligação (Canevarolo Jr., 2006).

Às espécies reativas resultantes da etapa anterior, é adicionado um novo monómero, criando-se um novo centro ativo, que se irá ligar a um novo monómero, dando-se assim a *propagação* que vai criando a cadeia (Mano and Mendes, 2004).

A *terminação* dar-se-á com a destruição ou inatividade do centro reativo, as espécies ativas reagem entre si ou com uma terceira. Os dois mecanismos mais comuns de término envolvem a reação biomolecular de duas cadeias em crescimento, quer seja por combinação, onde duas cadeias formam uma, por disproporcionação, onde um átomo de hidrogénio é retirado de outra cadeia. Na Figura 2.2.4, é possível visionar o mecanismo da reação (Young and Lovell, 1991).

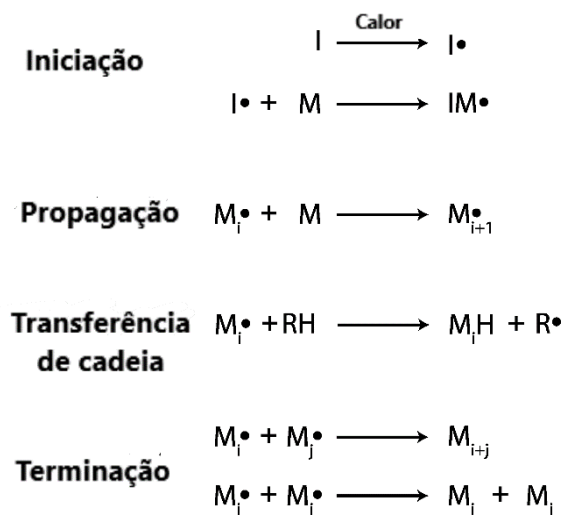


Figura 2.2.4 – Esquema da reação de polimerização por adição (17.2: Radical chain reactions - Chemistry LibreTexts,)

Neste mecanismo de polimerização, o peso molecular médio é controlado, essencialmente, pela temperatura à qual ocorre a reação, bem como, pela quantidade de iniciador empregue. A fim de exercer um controlo adicional sobre o peso molecular final, é utilizado um modificador de peso molecular que atua sobre o mesmo, isto é, um agente de transferência de cadeia. Este agente de transferência pára o crescimento da cadeia polimérica atual, porém um novo radical é gerado iniciando a polimerização de outra unidade monomérica, que por sua vez, originará uma nova cadeia polimérica (Urban and Takamura, 2002).

Dentro deste tipo de polimerização, ainda se pode segmentar em polimerização em massa, em que o polímero obtido está na sua forma mais pura; polimerização em solução, onde se adiciona um solvente inerte que reduz a viscosidade e facilita a transferência de calor; polimerização em suspensão, sendo que a reação se dá em gotas que atuam como pequenos reatores, dispersas numa fase aquosa; polimerização por emulsão, a parte orgânica a reagir é emulsificada com um tensioativo em fase aquosa (O dian, 2004).

2.2.5 Classificação

O desenvolvimento científico gerou uma panóplia de polímeros para atender às numerosas necessidades, por conseguinte, dada a diversidade de estruturas que as macromoléculas podem apresentar, uma agregação por grupos do mesmo não é tarefa fácil. No entanto, de seguida apresentam-se algumas das mais comuns.

- Classificação dos polímeros segundo a sua origem, como pode ser observada na Figura 2.2.5.

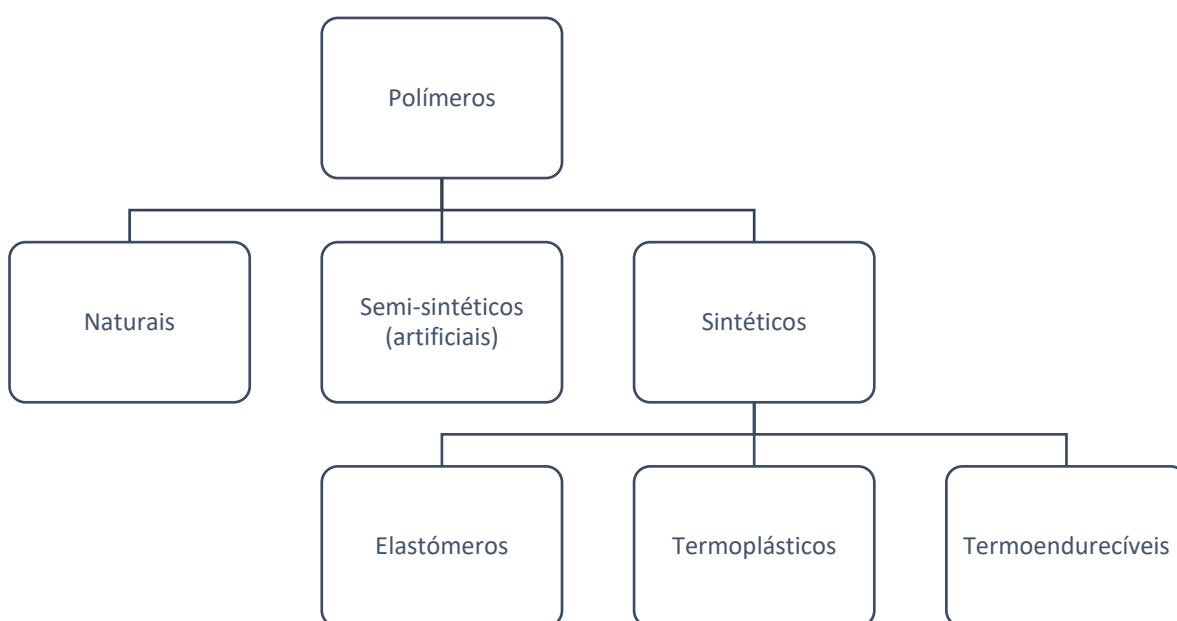


Figura 2.2.5 - Classificação de polímeros segundo a sua origem adaptado de (Mano and Mendes, 2004)

Os polímeros naturais são obtidos diretamente da natureza, como o látex extraído da árvore *hévea brasiliensis*, a celulose provinda da madeira ou o algodão. Por outro lado, os semi-sintéticos, como etanoato de celulose e nitrato de celulose, provêm de reações químicas de polímeros naturais. Relativamente aos polímeros classificados como sintéticos, estes são produzidos pelo Homem através de transformações e podem ser subdivididos em elastómeros, termoplásticos ou termoendurecíveis, a sua enorme variedade advém do facto da grande maioria ser orgânica, implicando densidades inferiores, quando comparados com metais ou materiais cerâmicos (Matthews, 2005).

A segmentação do grupo dos sintéticos, por si só, também serve como classificação de polímeros tendo por base o comportamento mecânico. Os plásticos, que englobam os termoplásticos e os termoendurecíveis, e os elastómeros ou borrachas. De referir que termoplásticos são constituídos por moléculas lineares, onde não existe reticulação, que, com o aumento da temperatura amolecem. Contudo se a temperatura descer, retomam as suas propriedades originais sem nenhuma perda significativa das suas características intrínsecas, são por exemplo, polietileno e poliamidas. Os polímeros termoendurecíveis, por outro lado, são polímeros com ligações cruzadas, que, se forem aquecidos sofrem deterioração das suas

propriedades. Os elastómeros possuem elevado grau de elasticidade, devido a um baixo grau de reticulação, ou seja, quando submetidos a qualquer tensão, mesmo que pequena, deformam-se facilmente, todavia reverterem ao seu estado inicial quando esta é removida, a temperatura de transição vítrea ou fusão cristalina, encontra-se bem acima da temperatura de aplicação normal (Elias, 1977).

- Classificação quanto ao encadeamento dos átomos (taticidade), visualizados, na Figura 2.2.6. (Krause, 2000; Lucas, Soares and Monteiro, 2001)

Os polímeros podem ser avaliados em termos da regularidade espacial, conforme a disposição tridimensional dos grupos substituintes, por conseguinte podem ser divididos em:

- Isotáticos: todos os substituintes encontram-se do mesmo lado da cadeia principal, conferindo cristalinidade ao polímero, na medida em que a linearidade favorece o empacotamento, formando geralmente configuração em hélice.
- Sindiotáticos: existe uma alternância regular na forma como os substituintes se distribuem na cadeia principal, se for suficientemente constante o polímero pode cristalizar, no entanto, sem formação de hélices.
- Atáticos: nestas moléculas, os substituintes encontram-se distribuídos de forma completamente aleatória, provocando volumes livres e dificultando o empacotamento, devido a impedimento estereoquímico, tornando o polímero final amorfo.

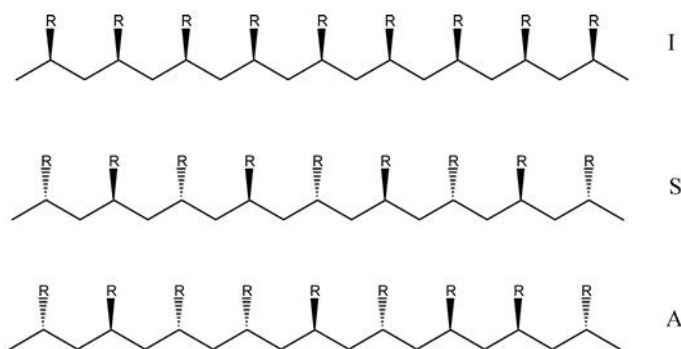


Figura 2.2.6 – Classificação dos polímeros quanto à taticidade, isotático, sindiotático e atático adaptado de (Lucas, Soares and Monteiro, 2001)

- Classificação segundo o mecanismo de polimerização (Matyjaszewski and Davis, 2002; Stuart, 2007)

- Polimerização em massa: somente o monómero e iniciador ou catalisador estão presentes, não existindo solvente ou meio de dispersão. A vantagem deste método passa pela obtenção de polímeros extremamente puros, sem necessidade de processos de refinação posteriores. Todavia, o aumento da viscosidade, com o decorrer da reação, impede a dissipação de calor, podendo causar degradação do produto final, sendo, desta forma mais adequado polimerização por passos, na medida em que os polímeros assim formados têm um calor de reação bastante baixo.

- Polimerização em solução: todos os intervenientes da reação encontram-se na mesma fase. A presença do solvente permite uma redução da viscosidade que, por sua vez, se traduz num melhor controlo da temperatura, contudo pode existir transferência de cadeia para o mesmo, resultando em baixo peso molecular. Se o polímero resultante for insolúvel no meio, dá-se o nome de polimerização por precipitação, como no caso de acrilonitrilo.

- Polimerização em suspensão: constituída por monómeros que se encontram dispersos no meio inerte, por exemplo, a água (dispersão aquosa), na forma de gotículas, através de agitação, agentes estabilizadores e iniciadores solúveis no monómero. Por este método podem ser

produzidos quase todos os polímeros termoplásticos, que inclui resinas de grande volume como polimetacrilato de metilo (PMMA), cloreto de polivinilo (PVC) ou acetato de polivinilo (PVA).

- Polimerização por emulsão: a reação dá-se num meio inerte, entre monómeros, agentes emulsificantes, com ação estabilizante, e um iniciador solúvel em água. Muito semelhante à polimerização em suspensão, sublinham-se as diferenças no tamanho das partículas, que no caso do presente sistema são mais pequenas, 0,05-5 μm de diâmetro *versus* 0,01-0,5 μm e na solubilidade do iniciador em água, ao invés de no próprio monómero. Os benefícios que exhibe passam pela rápida velocidade de reação, alto rendimento e elevado peso molecular, sem aumento da viscosidade e facilidade produção. É o processo empregado predominantemente na obtenção de copolímeros como Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

2.2.6 Tipos de Polímeros

Resinas Alquílicas

O termo, no seu significado mais geral, refere-se a poliésteres, no entanto, por convenção, os poliésteres com dupla ligação na cadeia principal classificam-se como insaturados. Apesar de atualmente, estar a ocorrer uma transição para polímeros mais sofisticados, as resinas alquílicas continuam a ocupar uma grande quota de mercado, muito devido às características que conferem à película, bem como à versatilidade de formulações que as podem originar (Lambourne and Strivens, 1999).

As resinas alquílicas, cuja produção começou em 1930, são passíveis de ser obtidas diretamente a partir de ácidos gordos, porém é mais recorrente utilizar como matéria-prima de partida óleos vegetais, uma vez que são triglicéridos de ácidos gordos que ocorrem na Natureza, sem necessidade de síntese, com vantagens a nível económico (Australia, 1983).

No caso do processo se iniciar com ácidos gordos, existe simplesmente uma reação de esterificação entre estes, ácidos polibásicos e póliois. A polimerização por este mecanismo traz vantagens, tais como, maior grau de pureza dos ácidos gordos e menor tempo de processamento, no entanto, estas devem ser avaliadas tendo em conta o custo dos mesmos e o facto de serem mais corrosivos, em virtude da sua composição química, levando à necessidade de utilizar aço inoxidável. Por outro lado, se forem utilizados óleos é essencial ativá-los, isto é, proceder a uma reação de transesterificação ou formação de monoéster, uma vez que estes compostos têm funcionalidade 0. A ativação é originada pela adição de um poliálcool ao óleo, originando a formação de monoésteres, que, possuindo grupos álcool, já são reativos, que, de seguida, irá reagir com o diácido e originar a resina alquílica. A reação de condensação é reversível, portanto, a fim de a deslocar no sentido dos produtos, retira-se a água através de uma destilação azeotrópica com tolueno ou xileno. Em ambos os casos, o polímero resultante é ramificado, estando o tamanho da cadeia resultante dependente da quantidade de ácido gordo aplicada (funcionalidade 1), seguindo um mecanismo por passos (Australia, 1983).

Dentro das matérias-primas principais, destacam-se como óleos o de soja ou linhaça e como ácidos polibásicos o ortoftálico ou ftálico, tradicionalmente empregues na forma anídrica. Relativamente aos póliois, é necessário que possuam funcionalidade entre 2 a 4, como monopentaeritritol ou etilenoglicol, que serão responsáveis pelo grau de ramificação (Tracton, 2007).

As resinas alquílicas são uma família de resinas muito variada e, como tal, é natural que existam várias subclassificações, sendo as mais comuns segundo a quantidade de ácidos gordos insaturados e o “comprimento em óleo”.

Na primeira, estas são divididas entre resinas secativas, que, possuindo grande quantidade de ácidos gordos insaturados, são capazes de realizar a cura através do oxigénio que reage com a

dupla ligação. Isto provoca a formação de radicais, levando à junção de moléculas do óleo, que, no caso das alquídicas provoca o reticulamento das suas cadeias, porém o fenómeno é limitado às camadas superficiais (Alger, 1997).

O termo comprimento em óleo refere-se ao conteúdo em peso da quantidade de óleo (ou ácidos gordos) na composição, definindo a sua aplicação final. Estas agrupam-se em resinas muito longas (>75%), com principal destino a indústria das tintas para impressão, empregando óleos secativos, como o de linhaça; resinas longas (60-75%), com a sua maior finalidade, tintas para arquitetura e manutenção como esmaltes ou primários, sendo constituídas geralmente por óleos semi-secativos, como soja ou girassol; alquídicas médias (45-60%), são as mais versáteis, vendo grande aplicação para tintas mate; resinas curtas (<45%) feitas tipicamente de óleo de rícino ou soja desidratados, vêm a sua aplicação na indústria automóvel e como esmaltes industriais de secagem ao ar (Australia, 1983; Koleske, 2012).

Paralelamente ao que tem vindo a acontecer com as restantes classes de ligantes para tintas, isto é, a mudança para sistemas aquosos com o objetivo de reduzir a emissão de COV, também têm sido desenvolvidos processos para as resinas alquídicas. Uma possível abordagem utilizada tem sido as emulsões alquídicas, que são estabilizadas com tensioativos, como se pode observar, na Figura 2.2.7, e preparadas com quantidades mínimas de solvente, tendo um impacto ambiental substancialmente menor que o menor que o processo original (Beetsma, 1998; Gooch, 2002).

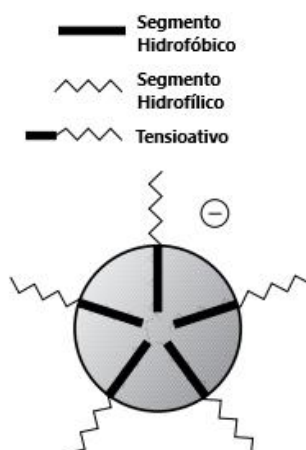


Figura 2.2.7 – Representação esquemática de uma gota de emulsão alquídica adaptado de (Beetsma, 1998)

As principais características que tornam as alquídicas componentes de muitas tintas, passam pelas propriedades de aplicação, que facilitam a molhagem durante a mesma, diminuindo a probabilidade de formação de crateras. Deve-se ainda referir o alto brilho que conferem após aplicação bem como a sua elevada capacidade de aderência a substratos e resistência à abrasão (Fasano, David; Jean-Pierre, Alain; Guy, 2009). No entanto, é necessário ter em conta o destino final da aplicação, na medida em que têm pouca durabilidade no exterior e são pouco resistentes ao ataque químico (Kroschwitz and Seidel, 2004). Salienta-se ainda, o facto do filme seco formado por este tipo de resina, especialmente se na sua formulação existirem ácidos gordos com insaturadas que promovem o amarelecimento e envelhecimento do mesmo. Este amarelecimento é favorecido no escuro e deve-se a uma reação de oxidação das ligações insaturadas (Hofland, 1997; Kroschwitz and Seidel, 2004).

Dispersões aquosas

Com a urgente necessidade de substituir a produção de látex via borracha natural, este método foi desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial, passando a ser produzido pela copolimerização radical de estireno e butadieno (Bouchard, 1970).

Como visto anteriormente, os componentes essenciais são os monómeros que formam a estrutura do polímero, a água que atua como meio contínuo onde estão dispersas as partículas de polímero, o iniciador que fornece os radicais para se iniciar e manter a polimerização, e por fim, tensioativos que tanto podem fornecer o local para se dar o crescimento do polímero, como estabilizam o aumento de cadeia. Outros compostos podem ser adicionados, a fim de introduzir propriedades específicas, tais como agentes de transferência de cadeia para controlar o peso molecular do polímero resultante (Urban and Takamura, 2002).

Os monómeros encontram-se dispersos na água na presença de tensioativos, adsorvendo na sua superfície e estabilizando-os. Para ocorrer a formação de micelas é necessário que o tensioativo esteja presente acima da concentração micelar crítica (CMC), o mecanismo segue uma reação de polimerização por adição, que como visto anteriormente, em 2.2.4, envolve três passos: iniciação, propagação, terminação (Asua, 2007).

O iniciador, por ação térmica, por exemplo, decompõe-se em radicais que dão começo à polimerização, todavia, sendo estes demasiado hidrófilos, não conseguem reagir diretamente com a fase orgânica, reagindo com os monómeros dispersos na fase aquosa. Somente após ter sido atingido um tamanho de cadeia crítico, os radicais oligoméricos conseguem penetrar nas micelas, uma vez que se tornam hidrofóbicas, continuando a propagação reagindo com os monómeros que se encontram no seu interior, formando cadeias poliméricas. Por conseguinte, é possível afirmar que a maioria da reação ocorre no interior das partículas poliméricas, denominado nucleação heterogênea (Harkins, 1947). No entanto, é possível haver formação de polímero por crescimento dos radicais oligoméricos na fase aquosa, que ultrapassando o nível a que são solubilizados precipitam, nucleação homogênea (Priest, 1952).

A polimerização pode ser dividida então em três estágios, exemplificado na Figura 2.2.8: (De Bruyn, 1999; Asua, 2007)

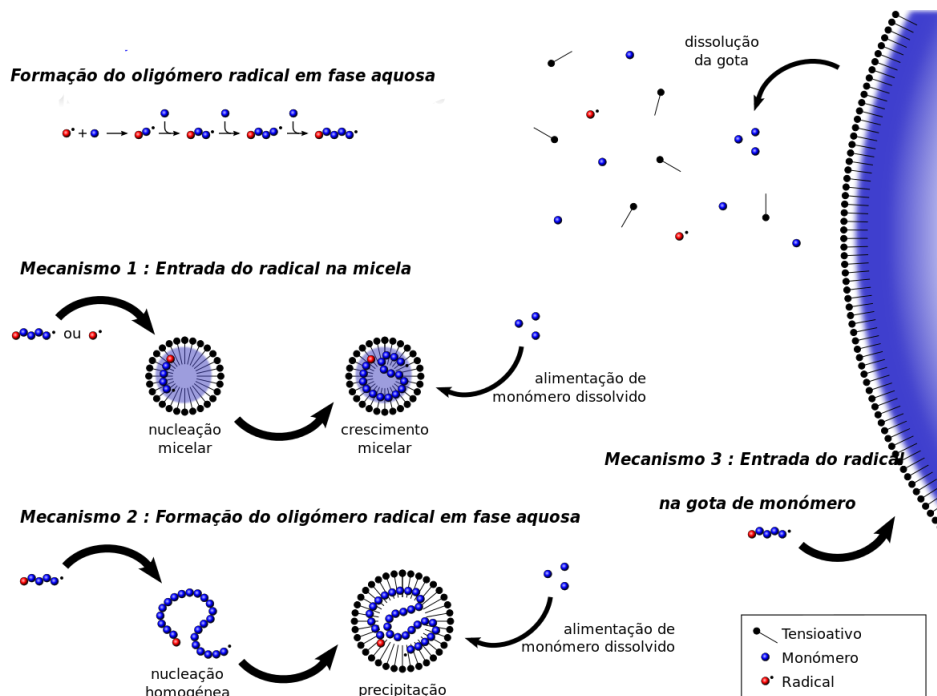


Figura 2.2.8 – Mecanismos da emulsão adaptado de (Anderson and Daniels, 2003)

- Intervalo I: etapa de nucleação das partículas. Termina com o desaparecimento das micelas, uma vez que com a entrada do radical se tornam partículas poliméricas e, também, devido

à sua destruição para providenciar tensioativo para estabilizar as cadeias em crescimento. Existe uma conversão de monómero de 5-10%.

- Intervalo II: crescimento das partículas. Neste momento, o sistema é composto por gotas de monómero e partículas de polímero. O monómero consumido pela polimerização é substituído pelo monómero que difunde das gotas pela fase aquosa, aumentando assim a cadeia, a medida que o monómero vai desaparecendo. A velocidade desta fase depende da solubilidade do monómero na fase aquosa, ou seja, quanto maior for a solubilidade deste na fase aquosa, mais rápido será a transição para o intervalo seguinte.

- Intervalo III: etapa final de polimerização. A polimerização prossegue no interior das micelas, com o consumo do monómero, a velocidade de reação baixa anunciando o fim da reação. A conversão ronda os 100% e o sistema está agora composto de pequenas partículas de polímero estabilizadas com as moléculas originais dos emulsificantes.

Copolímeros Acrílicos

Conhecidos desde os anos 30, a sua definição, extremamente geral, descreve-os como polímeros formados pela polimerização de monómeros derivados do ácido acrílico, como metacrilato de metilo (MMA), como se pode ver na Figura 2.2.9. O polímero é produzido numa reação de polimerização por passos radicalar, utilizando processos de solução e emulsão ou dispersão. O processo por solução é o mais simples, envolvendo apenas monómero, solvente e catalisador, no entanto devido a emissão de Compostos Orgânicos Voláteis, por evaporação do solvente este método tem vindo a perder significado, sendo substituído por emulsão ou dispersão. A grande vantagem desta mudança deve-se ao facto do solvente ser a água, sendo a emissão de COV residual (Lambourne and Strivens, 1999; Weldon, 2009).

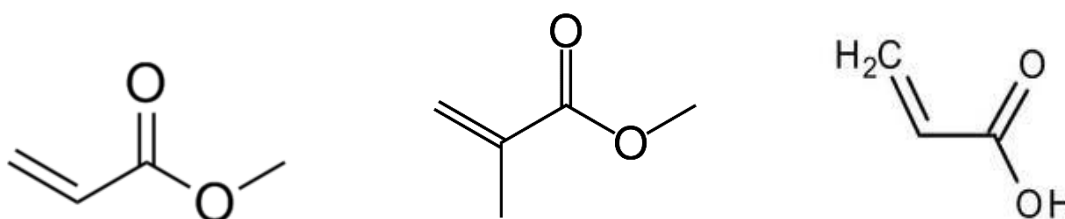


Figura 2.2.9 – Exemplos de monómeros acrílicos, acrilato de metilo, metacrilato de metilo e ácido acrílico

A elevada importância que este tipo de polímeros tem deve-se às suas propriedades intrínsecas, normalmente superiores quando comparadas com outras. Os acrilatos providenciam dureza, resistência à intempérie (se não contiverem na formulação estireno ou semelhantes), na medida em que não absorvem acima dos 300 nm, não sendo, portanto, degradados pela radiação UV. Estes polímeros são pouco afetados por ataque químico, conferindo resistência à abrasão química e elevada retenção de brilho (Talbert et al., 2013).

O principal destino dos copolímeros acrílicos é para a formulação de tintas de emulsão para aplicação em tetos, paredes e fachadas de edifícios, que secam por evaporação da água, na medida em que possuem boa permeabilidade ao vapor e resistência à água. No sector automóvel, são utilizadas desde 1957 e substituíram as alquídicas na generalidade dos casos, devido à transparência e resistência ao amarelecimento (Karger-Kocsis, 1994).

Copolímeros Vinílicos

Tal como os polímeros referidos, anteriormente, a definição é generalista, e considera-se que qualquer polímero sintetizado por uma reação de polimerização por adição de um monómero de vinil ou por combinação de mais, é considerado um polímero desta espécie. Um monómero com a seguinte estrutura $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CR}_2$ é considerado vinílico. Na indústria de tintas, contudo, é

considerado que o termo se aplica a um reduzido número de monómeros, como acetato de vinilo (Vina) e cloreto de vinilo (CV) (Weldon, 2009).

Apesar da variabilidade de formulações, existem características transversais ao grupo quando a aplicado à indústria das tintas, tais como, a cura ser física, na grande maioria dos casos. Todos polímeros desta família têm uma cadeia linear de carbonos com diversos substituintes e exibindo massas moleculares variadas, no entanto estas seguem o mesmo princípio. O aumento da massa leva a uma melhoria das propriedades mecânicas, diminuição da solubilidade e aumento da viscosidade em soluções. Por este motivo, estes polímeros devem somente ser utilizados na forma de dispersões ou em pó, quando se pretende fazer tintas (Karger-Kocsis, 1994).

A principal aplicação dos polímeros e copolímeros vinílicos (látex) é para tintas interiores, uma vez que a tinta depende apenas da viscosidade do meio envolvente, isto é, da água, retirando os já referidos problemas do aumento de viscosidade, no entanto apresentam uma fraca resistência à intempérie e à hidrólise, particularmente quando comparados com produtos formulados com dispersão acrílica pura. Todavia, este problema pode ser ultrapassado quando se copolimeriza Vina com versatato de vinilo (VeoVa), originando dispersões Vina-VeoVa, com elevada resistência à esfrega e à hidrólise, abrindo o leque de aplicações para tintas exteriores e acetinadas (Weldon, 2009; Farwaha and Gomes, 2010).

3 Tintas

3.1 Definição

A Norma Portuguesa (NP) 41 define tinta como uma “composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível, ao fim de algum tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca”.

As tintas têm função bivalente, isto é, tanto resolvem problemas estéticos, assim como conferem proteção aos substratos onde são aplicadas. São formuladas tendo sempre em vista o tipo de substrato e o propósito específico que se pretende dar, seja a prevenção da corrosão num navio, por adição de pigmentos anticorrosivos, seja a resistência à abrasão química, seja a resistência à propagação de fungos numa parede sujeita a condições atmosféricas adversas (Lambourne and Strivens, 1999; Marrion, 2004).

As tintas podem ser agrupadas em duas famílias, tintas de base solvente formuladas à base de solventes orgânicos, como cetonas, ésteres e compostos alifáticos e aromáticos, e tintas de base aquosa, onde o meio solvente que dispersa os componentes sólidos é a água. Dado o foco da tese ser tintas de mercado aquosas, será apenas esse segmento aprofundado.

3.2 Constituintes

3.2.1 Ligante

Também apelidado de veículo fixo, é o componente com maior importância na performance final do revestimento, definindo as suas propriedades. Exceto alguns casos, é um sistema orgânico feito de resinas naturais ou polímeros sintéticos. (Marrion, 2004) A escolha destes materiais deve-se aos inúmeros critérios que o filme deve cumprir, tais como a aderência ao substrato e força mecânica (coesão), mantendo em simultâneo, alguma elasticidade, por forma a acompanhar a evolução do substrato, por exemplo no caso da madeira, existe aumento de volume por absorção de água. Tal é possível devido à sua estrutura molecular, que permite a ligação mecânica das suas cadeias (Goldschmidt and Streitberger, 2007).

Convencionalmente, são divididos em duas classes dependendo da forma com curam, isto é, solidificam. O processo pode ser físico, por simples evaporação do solvente, caso das dispersões aquosas, denominados termoplásticos, por outro lado, aqueles que curam por reação química são termoendurecíveis, havendo reticulação com grupos reativos do próprio ligante. O segundo método, por possibilitar um endurecimento químico adicional, tem a vantagem de permitir a utilização de uma menor quantidade de solvente, uma vez que se podem usar polímeros de peso molecular mais baixo, para atingir o mesmo efeito (Goldschmidt, Streitberger and Goldschmidt, 2007; Weldon, 2009).

3.2.2 Pigmentos e cargas

Pigmentos são partículas sólidas que se encontram dispersas nas tintas, a fim de lhes atribuir certas propriedades, tais como cor, opacidade, durabilidade, resistência mecânica entre outras. São agrupados consoante a sua estrutura química em orgânicos e inorgânicos. Os primeiros são essencialmente empregues com o objetivo estético em mente, por outro lado, os segundos são adicionados com a finalidade de incrementar a proteção ao substrato, bem como estabilizar a própria tinta contra a influência da radiação UV (Goldschmidt, Streitberger and Goldschmidt, 2007; Talbert *et al.*, 2013).

Para as características escolhidas prevalecerem, os pigmentos devem ser insolúveis na matriz e estar bem dispersos no meio onde se encontram, bem como, têm de estar completamente molhados pela resina que irá formar o filme. O tamanho e formato das partículas constituintes também são critérios importantes, pois afetam a aglomeração dentro da dispersão. De referir que o tamanho de partícula tem implicações ainda no brilho e na sedimentação das partículas durante o armazenamento (Karger-Kocsis, 1994; Lambourne and Strivens, 1999).

O dióxido de titânio é o pigmento branco inorgânico mais largamente utilizado atualmente, tanto para proteção do substrato como com implicações estéticas. Surge em duas formas cristalinas fruto do sistema de produção, rutilo e anatase, ambas com um índice de refração muito elevado, 2,7 e 2,5, respetivamente, isto manifesta-se no seu poder opacificante, ou seja, maior “brancura”. Este pigmento absorve raios ultravioleta (UV) e, por conseguinte, pode foto-oxidar as resinas. Com o intuito de prevenir tal acontecimento, é revestido por alumina, sílica ou zircónio. Desta forma, não põe em risco o ligante e ainda o protege dos mesmos raios, tornando-o resistente à radiação UV. Existem várias classes que são classificadas segundo a aplicação e o desempenho pretendido, no entanto para o segmento decorativo são essencialmente duas: para tintas com alto teor de ligante, com facilidade de dispersão, desenvolvimento de brilho e poder opacificante; para tintas com elevado teor de cargas, facilitando o empacotamento (*TiO₂ Basics for Paint Appearance and Performance*, 2002; Kroschwitz and Seidel, 2004).

Segundo a DIN 55943 cargas ou *extenders*, são substâncias em pó, praticamente insolúveis no meio onde são aplicadas com o objetivo de modificar o volume, alcançar ou melhorar propriedades técnicas e/ou alterar propriedades óticas. Têm a função de dar corpo à formulação, bem como, estender as propriedades dos pigmentos mais caros, dióxido de titânio, de forma a baixar o preço da formulação de tinta (Lambourne and Strivens, 1999).

Distinguem-se facilmente dos pigmentos pelo seu índice de refração ser inferior a 1,7, não tendo nenhum efeito relevante na opacidade ou na cor do filme final, na medida em que o índice de refração da maioria dos ligantes apresenta valores inferiores a 1,7. Exemplos de cargas comumente utilizadas são a calcite, dolomite, talco, entre outros (Siesholtz and Cohan, 1949; Stoye, Freitag and Wiley InterScience, 1998).

De uma forma geral, os pigmentos e cargas devem-se dispersar facilmente, ser insolúveis na matriz polimérica e ser compatíveis com a mesma, bem como resistência à exposição solar e intempérie e resistência ao ataque químico (Goldschmidt and Streitberger, 2007). Na Tabela 3.2.1, resumem-se as principais características de ambos.

Tabela 3.2.1 – Resumo das características dos pigmentos e cargas adaptado de (Goldschmidt, Streitberger and Goldschmidt, 2007)

Caraterísticas dos pigmentos	Caraterísticas das cargas
Absorção seletiva Dispersão da luz Efeitos óticos por reflexão orientada ou interferência Proteção contra UV Proteção contra corrosão	Estabilidade Dar volume Melhorar propriedades mecânicas da tinta

Uma forma de classificar as tintas é de acordo com o sua Concentração de Pigmento em Volume, como se pode observar, na Figura 3.2.1, que relaciona a sua concentração com o volume de ligante existe.

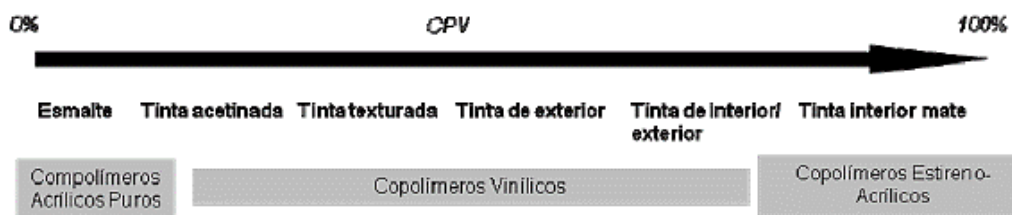


Figura 3.2.1 - Tipos de revestimentos aquosos de acordo com a sua aplicação e alguns ligantes apropriados

Este rácio é calculado segundo a Equação 3.2.1:

$$\%CPV = \frac{V_p + V_c}{V_p + V_c + V_l}$$

Equação 3.2.1 – Concentração de Pigmento em Volume

Onde V_p representa o somatório do volume de pigmentos, V_c designa o somatório do volume de pigmentos e V_l o somatório do volume de ligante. Este valor é apresentado em volume, visto que as tintas são aplicadas em camadas tridimensionais, ou seja, o desempenho da tinta é totalmente dependente do volume que é aplicado na parede (Carvalho and Nogueira, 2006).

Outro conceito fundamental na formulação de tintas é Concentração de Pigmentos em Volume crítica (CPVc), que exprime a quantidade mínima de ligante necessária para revestir as partículas de cargas e pigmentos, acima deste valor, não há ligante que os cubra integralmente. É uma zona extremamente instável mecanicamente falando, com uma tensão de película elevada e efeitos anómalos na retenção de cor. Este valor é afetado pelas características de empacotamento das partículas e pelo seu tamanho, pela combinação de cargas existentes, tipo de ligante utilizado, entre outros (Asbeck and Loo, 1949; Carvalho and Nogueira, 2006).

Com o aumento da concentração de pigmentos no filme de tinta, eventualmente é atingindo um ponto onde o ligante, que fornece o brilho, torna-se incapaz de formar um filme liso, do ponto de vista ótico, que promova a cobertura eficientemente essas partículas. A superfície irregular produzida pelas mesmas dispersa e difunde a luz, originando uma perda de brilho. Generalizando, pode-se afirmar que com um baixo CPV os revestimentos possuem elevado brilho e que com alto CPV os valores de brilho são reduzidos (Asbeck and Loo, 1949; Khorassani *et al.*, 2005).

A perda de brilho não é a única característica alterada, o aumento do CPV também se reflete num aumento de porosidade. Acima do CPVc, as partículas estão fortemente empacotadas, porém, não existe ligante suficiente para revestir o volume entre as mesmas, havendo espaços vazios no filme. Esse espaço é ocupado por bolhas de ar, que com o contínuo aumento, se interconectam e aumenta a porosidade do filme, por aumento do seu volume. Esta tem um efeito rapidamente observável em propriedades como permeabilidade ao vapor de água, diminui a resistência à nádoa, uma vez que os líquidos conseguem penetrar nos poros (Lambourne and Strivens, 1999). O volume ocupado pelo ar tem repercussões na densidade, isto é, a massa volúmica seca atinge um valor mais alto quando $CPV=CPVc$, no entanto, ultrapassado esse ponto, o volume do ar reduz a densidade do filme. Na Tabela 3.2.2, são apresentadas as principais características afetadas pela variação do CPV (Bierwagen, 2008).

Tabela 3.2.2 – Resumo da variação das características afetadas pelo CPV adaptado de (Stieg, 1973; Goldschmidt, Streitberger and Goldschmidt, 2007)

Característica	CPV<CPVc	CPV=CPVc	CPV>CPVc
Permeabilidade água líquida	Baixa	Aumenta	Elevada
Adesão	Baixa	Máximo	Baixa
Brilho	Alto	Diminui	Baixo
Permeabilidade vapor de água	Baixa	Aumenta	Elevada
Elasticidade	Elevada	Diminui	Baixa
Opacidade	Baixo	Aumenta	Elevada
Resistência à esfrega húmida	Elevada	Diminui	Baixa
Viscosidade	Baixa	Aumenta	Elevada

3.2.3 Solventes

No âmbito das dispersões, é mais correto referir-se ao veículo volátil como fase aquosa, apesar de não ser um verdadeiro solvente da resina, na medida em que são formados colóides que se encontram dispersos no meio. O seu emprego tem essencialmente dois propósitos: facilitar a manufatura da tinta e permitir a sua aplicação, visto que fornece um melhor contacto entre a tinta e o substrato, possibilitando uma maior aderência (Lambourne and Strivens, 1999).

A escolha da água como meio de dispersão é ambientalmente favorável, comparativamente à utilização de solventes orgânicos, permitindo, adicionalmente, uma excelente dissipação do calor libertado durante a reação de polimerização. A água é uma matéria-prima de baixo custo e inerte, fornecendo à emulsão resultante uma baixa viscosidade, possibilitando a formação de polímeros de peso molecular superior (Thickett and Gilbert, 2007; Yamak, 2013).

3.2.4 Aditivos

Substâncias adicionadas em pequena quantidade a uma formulação tinta com a capacidade de melhorar ou modificar certas propriedades do revestimento final ou do material durante a sua fabricação, armazenamento, transporte ou aplicação. Os efeitos destes materiais podem ser dramáticos, marcando a diferença entre uma tinta viável e um revestimento com capacidades aquém do desejável. Estes são classificados consoante a sua função e escolhidos sob vários critérios, tais como funcionalidade, compatibilidade e preço versus desempenho (Marrion, 2004).

- Espessantes ou modificadores reológicos

A reologia é a ciência que estuda a deformação e comportamento do fluxo sob a influência de forças externas, de forma mais simples, é entendível como o estudo da viscosidade variando as condições, onde a viscosidade, neste contexto, se refere a resistência oferecida por um líquido a uma deformação (Bieleman, 2000).

Durante a armazenagem, os pigmentos e cargas têm tendência a sedimentar, por isso, a viscosidade das tintas deve ser alta o suficiente para impedir tal fenómeno, sendo por isso adicionado espessantes, por forma a aumentar a viscosidade (Bieleman, 2000).

- Anti-espuma

A espuma é um gás, habitualmente ar, que foi estabilizado num meio líquido. A sua incorporação dá-se durante a produção dos revestimentos e, se não for retirada, reduz a eficiência de moagem e provoca problemas no enchimento das latas com tinta finalizada. A seleção correta de um anti-espuma é fundamental para ultrapassar o mecanismo de estabilização da espuma, devendo este ter uma baixa tensão de superfície e insolubilidade ou incompatibilidade com o meio

líquido. Quimicamente, podem ser óleos minerais, mais económicos, mas com desempenho inferior ou baseados em silicone ou materiais fluorados (Marrion, 2004).

- Dispersantes ou molhantes

A molhagem do pigmento é definida como a substituição da interface pigmento-ar pela interface pigmento-meio de dispersão. Se o pigmento não estiver distribuído o mais uniforme e finamente possível na fase líquida, as propriedades da tinta serão afetadas, tais como desenvolvimento de defeitos visíveis na aplicação, pouco desenvolvimento de cor, sedimentação ou até separação das fases e floculação das partículas, havendo desperdícios económicos tendo em conta o custo do pigmento e dos restantes componentes (Bieleman, 2000).

Os aglomerados de pigmentos devem ser primeiramente molhados pelo ligante, processo que depende quase exclusivamente da natureza destes e do ligante em causa, e, pode ser acelerado por agentes molhantes. São tensoativos de baixo peso molecular com uma estrutura típica polar-apolar (possuem vários grupos que oferecem locais para se dar a adsorção dos pigmentos com diferentes superfícies), impedindo a floculação e aglomeração dos mesmos (Topham, 1977).

Após os aglomerados terem sido separados em partículas mais pequenas através de forças de cisalhamento, a dispersão deve ser novamente estabilizada, evitando o reagrupamento por floculação. Agentes dispersantes são substâncias estabilizantes que são adsorvidas na superfície do pigmento através de locais onde existe afinidade para os mesmos, estabelecendo forças repulsivas entre partículas individuais. A estabilização é conseguida via repulsão electrostática, mecanismo prevalente nas tintas aquosas, ou via impedimento estereoquímico, devido a estruturas moleculares que ligam a superfície do pigmento ao ligante. Na Figura 3.2.2, apresenta-se um exemplo de um pigmento estabilizado numa dispersão (Grunlan, Xing and Glass, 1997).

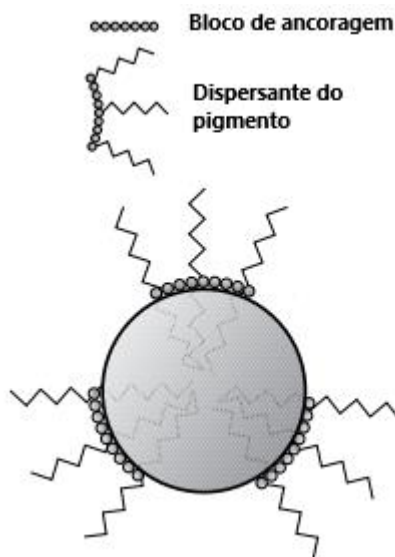


Figura 3.2.2 - Exemplo da dispersão de um pigmento com bloco de ancoragem adaptado de (Beetsma, 1998)

- Conservantes

Tanto a tinta no estado líquido como o filme seco são suscetíveis a ataques de microorganismos, por esse motivo são adicionados biocidas. O crescimento de bactérias ainda na lata pode causar mau odor, descoloração, decomposição de emulsionantes e espessantes, e, por fim, tornar a tinta inutilizável. No caso do filme seco ser atacado por fungos, primeiramente são afetadas as propriedades decorativas, seguindo-se a degradação das propriedades mecânicas (Carvalho, 2007).

Desta forma, os conservantes são divididos em *in-can* e *in-film*. No caso dos primeiros, protegem o sistema aquoso (problema maioritariamente associado a tintas de base aquosa, uma vez que os solventes orgânicos servem de barreira à sua proliferação) da contaminação durante a produção, transporte e armazenamento. Já os segundos, destinam-se a prevenção contra o crescimento de fungos, bactérias e algas na tinta aplicada ao substrato, particularmente em madeiras para exterior (Karger-Kocsis, 1994).

Para evitar estes fenómenos, conservantes são adicionados à formulação da tinta, prolongando as suas propriedades no tempo. Exemplos destes produtos são os compostos derivados de isotiazolinonas, como os apresentados na Figura 3.2.3, cuja ação biocida é baseada na ligação N-S, ativada pela reação de abertura do anel (Bieleman, 2000).

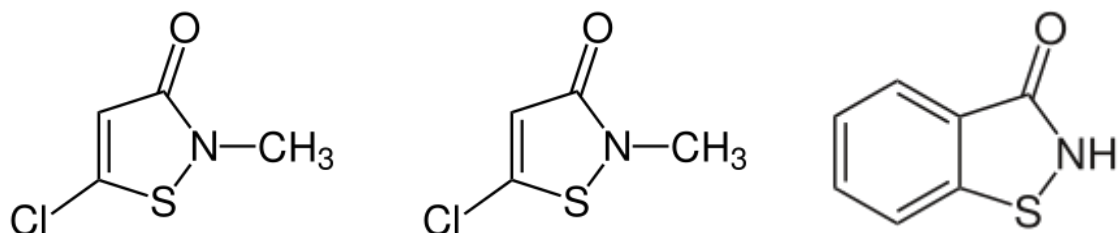


Figura 3.2.3 - Derivados de isotiazolinona, Metilisotiazolino (MIT), Metilcloroisotiazolinona (CMIT), Benzisotiazolinona (BIT)

- Agentes Mateantes

O acabamento mate pode ser atingido utilizando alto CPV, isto é, através da adição de uma elevada quantidade de cargas e pigmentos, ou por uso de aditivos. Este último é o mais comum e permite um melhor controlo do efeito final.

As sílicas são o agente matificante mais comum, possuem um reduzido tamanho de partícula e a sua superfície pode, eventualmente, ser tratada quimicamente a fim de se tornarem mais compatíveis com a grande maioria dos ligantes para revestimentos. A sua adição induz micro-rugosidades na superfície do filme, que implica uma dispersão da luz incidente, ao invés da refração que aconteceria se o filme fosse totalmente liso, diminuindo assim o brilho. Em substituição das sílicas, também podem ser utilizadas ureias de polimetil ou ceras de polietileno, com o mesmo método de atuação, isto é, as suas partículas migram para a superfície criando rugosidades (Marrion, 2004).

- Coalescentes

As tintas de base aquosa necessitam de coalescentes, a fim de obterem propriedades equivalentes às tintas de base solvente (Ramirez, Liljestrand and Corsi, 2010).

Os coalescentes ou co-solventes são compostos com pontos de ebulição elevados, que, quando adicionados à formulação de uma tinta, facilitam a formação de filme, na medida em que, temporariamente, fornecem propriedades elásticas ao ligante, por via da diminuição da sua T_g , implicando um aumento de mobilidade das cadeias que o formam. Desta forma, as cadeias conseguem mover-se e fundir, originando um filme coeso. A T_g e o tipo de polímero escolhido influenciam a escolha do solvente e a sua quantidade (Yang, Sheerin and Caldwell, 2009).

O coalescente é responsável, em parte, pela aparência final do filme, por exemplo, se a sua velocidade de evaporação for demasiado rápida, o filme pode não ter um aspeto contínuo e suave, porém, se for demasiado lenta, pode dar origem a empolamento (Weldon, 2009).

3.3 Formação da película de filme

A formação de filme é a “solidificação” física de uma tinta de emulsão, através da coalescência das partículas de látex, sendo aceite que o processo ocorre em três fases: 1) evaporação da água até existir um empacotamento das partículas; 2) deformação das partículas de látex; 3) coalescência gradual através da interdifusão das cadeias de polímero, como se pode verificar, na Figura 3.3.1 (Karger-Kocsis, 1994).

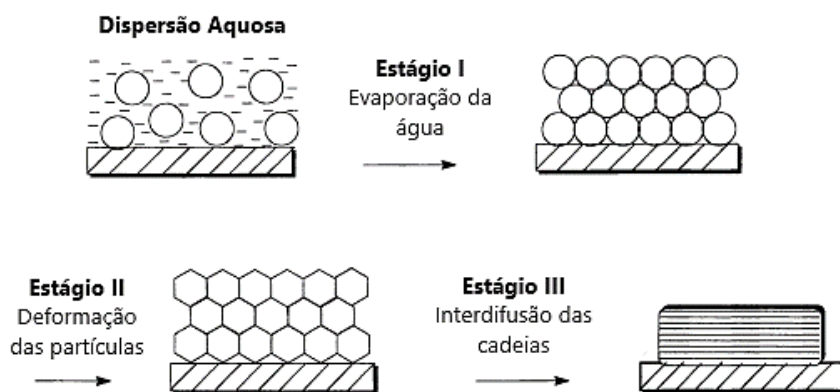


Figura 3.3.1 – Estágios da formação de filme em latexes adaptado de (Elliott et al., 1997)

- Estágio I

Filmes de látex são usualmente preparados com uma espessura muito acima do diâmetro da partícula, ou seja, o filme será constituído por várias camadas de partículas. A água começa a evaporar e, consecutivamente, a concentração de látex aumenta, gerando pressão capilar que força as partículas a entrar em contato entre si. Esta tensão empurra o filme no sentido do substrato, levando à compressão do látex. É formada uma fina camada de partículas já coalescidas e a água restante evapora por difusão através desta (Elliott et al., 1997).

- Estágio II

Com a ininterrupta evaporação da água, as forças de estabilização são ultrapassadas, dando-se início à coalescência, na medida em que são produzidas forças, resultantes da tensão superficial ar-água, resultando no contacto entre os polímeros. Pode-se afirmar que a coalescência do filme é um trabalho conjunto da tensão interfacial com a força capilar, sendo completo com a total ausência de água (Yi, Zhonghua and Fei, 2016).

Este passo apenas se dá, se a temperatura a que ocorre for superior à Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF). Como o próprio nome indica, é a temperatura mínima necessária para a formação de um filme coerente e estável. Se a aplicação ocorrer abaixo desta temperatura, a tinta de base aquosa apresenta um filme frágil e mecanicamente instável. Esta temperatura está habitualmente uns graus abaixo da T_g da dispersão aquosa (Geurts, Bouman and Overbeek, 2008).

- Estágio III

No final da fase anterior, o filme considera-se seco, porém, ainda existem interfaces entre as partículas. Estas dissipam-se em virtude da interdifusão macromolecular das cadeias, este comportamento denomina-se autoadesão e propriedades como força mecânica e resistência química desenvolvem-se (Grunlan, Xing and Glass, 1997).

3.4 Características do filme seco

A performance do revestimento é sensível à sua química, ao estado final após formação do filme e ao fim a que foi destinado, estando implícito no desempenho da propriedade o seu tempo de vida útil (Marrion, 2004).

3.4.1 Aderência

Apesar de existir alguma disparidade de opiniões relativamente ao mecanismo que explica a aderência, a maioria da literatura resume o fenómeno em três componentes: ligação química primária, ligação secundária ou polar e ligação mecânica. A ligação primária que contribui para a aderência é a mesma que une moléculas e pode ser iónica ou covalente, sendo extremamente desejável que a mesma aconteça devido à força exercida entre o revestimento e o substrato. A ligação secundária depende das interações polares, tais como pontes de hidrogénio ou forças de van der Waals, que se devem a uma distribuição desigual de cargas elétricas presentes nas moléculas. Por fim, a ligação mecânica está relacionada com a superfície do substrato, ou seja, um revestimento aderirá melhor a uma superfície rugosa quando comparada com uma superfície lisa. A justificação para este facto, encontra-se tanto na produção locais quimicamente ativos como consequência da operação que levou à maior rugosidade, como na existência de poros eventualmente ocupados pela tinta (Weldon, 2009).

Os substratos para possível futura aplicação da tinta podem exibir rigidez superior ao revestimento, como tal, caso o sistema sofra atuação de forças externas com intensidade suficiente, fraturas podem ocorrer, dando-se o nome de falha coesiva. No entanto, se a aderência na interface for superior à força de coesão da camada de revestimento, originara uma falha adesiva, ou seja, uma separação definitiva entre filme e substrato, como se pode observar, na Figura 3.4.1 (Tracton, 2006).

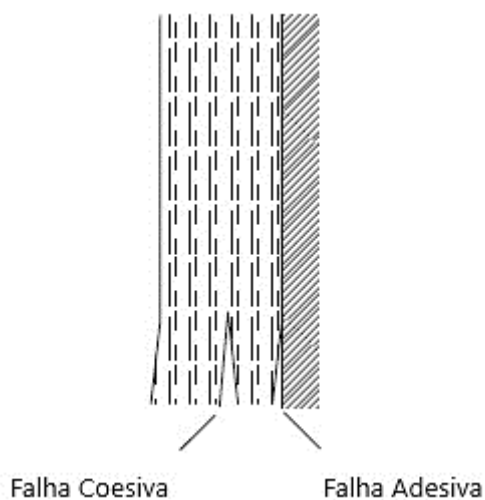


Figura 3.4.1 – Tipos de falhas revestimento-substrato adaptado de (Tracton, 2006)

3.4.2 Flexibilidade

Os revestimentos, durante o seu tempo de vida útil, vão estar sujeito a variados tipos de deformação, seja alongação, compressão ou torsão, aos quais devem resistir sem perda de desempenho ou aderência. É uma característica que depende da temperatura ambiente e humidade, bem como, do ritmo de deformação a que está sujeito, como por exemplo, no caso da madeira que aumenta de volume por absorção de humidade. Geralmente, é uma propriedade de

ligantes constituídos por polímeros lineares, mas vez que são mais flexíveis (Goldschmidt, Streitberger and Goldschmidt, 2007).

3.4.3 Dureza

Para se poder afirmar que um revestimento possui um bom desempenho, em adição a uma elevada aderência e elasticidade, este deve possuir um nível de dureza de acordo com a exigência da aplicação. Esta propriedade pode ser descrita como a capacidade de resistir a uma indentação permanente, riscos ou penetração por um objeto rígido. O desempenho de um revestimento neste aspeto está dependente do ligante, isto é, se for constituído por polímeros reticulados ou de maior peso molecular, os seus níveis de dureza serão superiores

A fim de se controlar o grau de dureza, são incorporados na formulação aditivos (plasticizantes) que reduzem as forças atrativas entre os componentes das tintas e, desta forma, originam um filme mais flexível. Dado serem moléculas de pequeno tamanho, têm tendência a evaporar, tornando os filmes, com o envelhecimento, mais rígidos (Koleske, 2006).

3.4.4 Propriedades Óticas

Quando uma radiação, independentemente do comprimento da banda, atinge a superfície de um material, três fenómenos ocorrem, reflexão (especular ou difusa), absorção (determina a cor) e transmissão (determina a opacidade) (Carvalho, 2007).

O brilho pode ser definido como a medida da magnitude da reflexão especular, sendo que o brilho especular é medido na direção da reflexão efetuada, de forma semelhante, a um espelho. Um elevado valor de brilho é somente possível numa superfície lisa, uma vez que a existência de rugosidades resulta na dispersão da luz (Đurikovič and Ágošton, 2007).

A opacidade pode ser entendida como a capacidade de uma tinta revestir uma superfície, de forma a mascarar defeitos ou imperfeições. Dado a maioria dos ligantes ser transparente, a opacidade resultante deve-se aos pigmentos, que podem refletir, difratar ou absorver a luz (Talbert *et al.*, 2013).

Por fim, a cor deve-se essencialmente à interação do pigmento com a luz. A luz branca é a composição de todas as cores, ou seja, não absorve nenhuma, sendo refletida toda a luz incidente. Os pigmentos têm a capacidade de absorver certas cores e transmitir ou refletir outras, isto é, um pigmento amarelo, absorve todas as cores, exceto o amarelo, que se traduz no tom visível (Talbert *et al.*, 2013).

3.5 Comportamento Reológico

Como atrás foi visto, reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação de um fluido. É uma informação crítica para compreender, aplicar e controlar corretamente a qualidade da tinta. Viscosidade, resistência ao escoamento, é a característica mais relevante dos líquidos e, por consequência, das tintas. É uma propriedade-chave para descrever o comportamento de líquidos sujeitos a forças, como por exemplo na sua mistura (Dutt and Prasad, 1985).

De forma a compreender mais facilmente as dimensões reológicas envolvidas para calcular a viscosidade, é frequente utilizar o modelo de dois pratos presente, na Figura 3.5.1

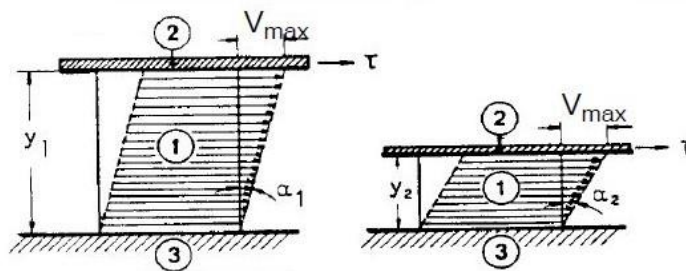


Figura 3.5.1 – Modelo dos dois pratos 1) líquido arrastado, 2) força aplicada ao prato de área A, 3) prato estacionário. Primeira parte: baixa taxa de deformação, Segunda parte: alta taxa de deformação

Uma força externa (F) é aplicada num líquido sob uma superfície (área A). A força externa empurra a camada superior, sendo essa ação definida como tensão de cisalhamento e pode ser descrita, na Equação 3.5.1. A direção da força é paralela à fronteira entre a superfície dos dois filmes. A tensão de cisalhamento é a força com que dois líquidos relacionados se movem em relação com o outro.

$$\text{Tensão de cisalhamento, } \tau = \frac{\text{Força } F}{\text{Superfície } A} \text{ em [Pa]} = \frac{[N]}{[m^2]}$$

Equação 3.5.1 – Tensão de Cisalhamento

Ao aplicar uma força na camada superior, esta, ao ser empurrada, arrasta a que se encontra diretamente abaixo que, por seu lado, arrasta a que se encontra abaixo, e assim por diante. No entanto, a última camada mantém-se no mesmo local. O resultado do gradiente de cisalhamento, ou taxa de deformação, D, é definido na Equação 3.5.2.

$$\text{Taxa de deformação } D = \frac{\text{Velocidade } V}{\text{Distância } y} \text{ em [s}^{-1}\text{]}$$

Equação 3.5.2 – Taxa de Deformação

Onde y é a espessura do líquido e v a velocidade máxima da primeira camada. Assim, é possível definir viscosidade com base nestes termos, pela Equação 3.5.3.

$$\eta = \frac{\tau}{D} \text{ em } \left[\frac{N \cdot s}{m^2} \right] = Pa \cdot s$$

Equação 3.5.3 – Viscosidade em termos de tensão de cisalhamento e taxa de deformação

Esta não depende apenas da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação, mas também da pressão e da temperatura (Bieleman, 2000).

3.5.1 Comportamento Viscoso

O efeito na viscosidade varia de fluido para fluido, quando uma força é aplicada, desta forma existem diferentes classes de fluidos (Elvers and Bellussi, 2011).

- Fluido Newtoniano

Considerado o caso ideal, a viscosidade mantém-se constante, independentemente da tensão aplicada e do tempo que durou a aplicação, quando esta tensão cessa, o stress no líquido é zero. No entanto, nenhum fluido pode ser considerado verdadeiramente Newtoniano. Os casos a seguir, representam classes de fluidos não-Newtonianos (Barnes, Hutton and Walters, 1989).

- Fluido Plástico

Estes tipos de substâncias comportam-se à semelhança de plásticos sólidos, até que a força aplicada seja superior ao ponto de cedência. Uma vez ultrapassado esse ponto, o seu

comportamento aproxima-se do fluido Newtoniano, com o aumento da força de cisalhamento. No caso das tintas, é extremamente vantajoso, na medida em que a tinta deve ter uma viscosidade baixa o suficiente para permitir a aplicação por rolo, trincha ou pistola, todavia, ao mesmo tempo, deve ser elevada a fim de evitar escorrimento ou gotejamento. Quando a força é removida, o escoamento cessa imediatamente, impedindo o gotejamento, na medida em que o ponto de cedência é superior à força da gravidade (Marrion, 2004).

- Fluidos Pseudoplásticos

Paralelamente aos fluidos plásticos, a viscosidade decresce com aplicação da força, sem, contudo, existir ponto de cedência. Quanto maior a força aplicada, maior a diminuição de viscosidade. Com a redução da tensão de cisalhamento, a viscosidade aumenta ao ritmo que esta diminui, não existindo histerese. A curva de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação é a mesma (Tracton, 2006).

- Fluidos Dilatantes

A viscosidade aumenta com a tensão de cisalhamento sem formação de histerese, isto é, assim que a força de corte é reduzida, a viscosidade começa logo a reduzir. É uma propriedade de líquidos extremamente rara, por exemplo na areia molhada e não deve ser confundida com o aumento por evaporação de solvente. Na Figura 3.5.2., encontram-se representados os vários tipos de fluidos já mencionados (Schweitzer, 2006).

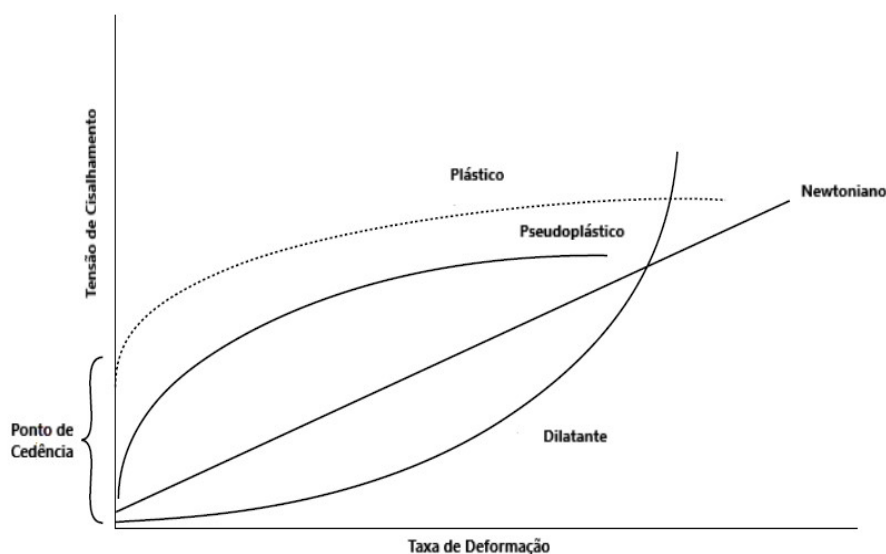


Figura 3.5.2 - Curva tensão de cisalhamento versus taxa de deformação adaptado de (Tracton, 2006)

- Fluidos Tixotrópicos

Exibem o mesmo comportamento que os pseudoplásticos, mas com dependência de tempo, há um atraso significativo na subida da viscosidade aquando da redução da força, característica de muito relevante nas tintas. Durante a aplicação, é aplicada uma força, levando à diminuição da viscosidade permitindo uma pintura fácil e suave, quando terminada esta consegue manter essa viscosidade, durante um certo período de tempo, permitindo uma boa lacagem e nivelamento, no entanto, espessando rápido o suficiente para impedir gotejamento e marcas de escorrimento (Tracton, 2006).

Reopléxia é o seu completo oposto, a tensão de corte leva a um aumento de viscosidade, onde a sua paragem não se traduz numa imediata redução da viscosidade. É um acontecimento e raro e não tem utilidade na indústria das tintas e revestimentos. Na Figura 3.5.3., é possível

observar os efeitos da tensão nestes dois fluídos, verificando-se a existência de histerese (Schweitzer, 2006).

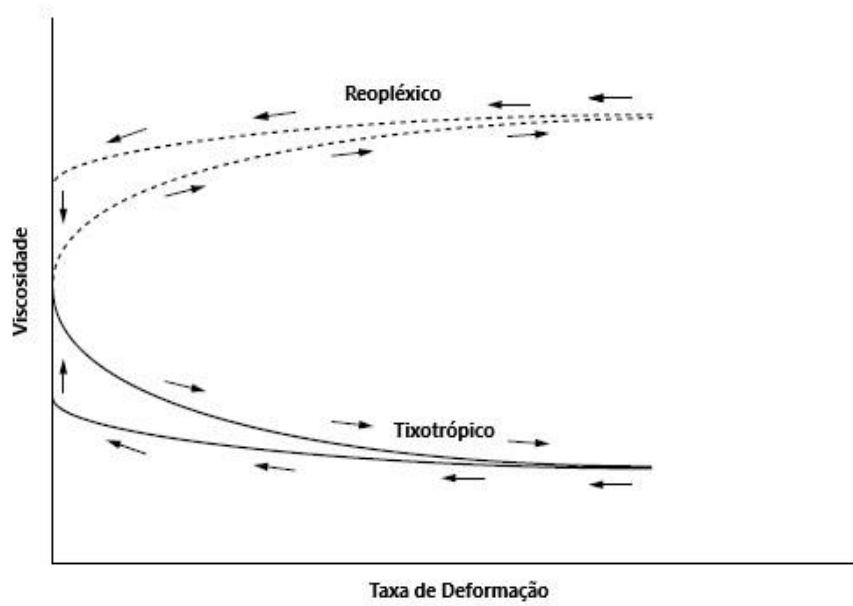


Figura 3.5.3 - Influência da tensão de cisalhamento na viscosidade dos fluídos tixotrópicos e reopléticos adaptado de (Tracton, 2006)

4 Métodos Experimentais

Neste capítulo, explicitam-se os métodos efetuados a fim de caracterizar os produtos de mercado. Esta análise pode ser dividida na determinação das propriedades do produto tal qual e propriedades do produto aplicado.

Os métodos experimentais que, de seguida serão descritos, foram desenvolvidos pela Resiquímica e baseiam-se em normas internacionais, sempre que existentes.

4.1 Produto tal qual

4.1.1 Resíduo Sólido

Este ensaio tem como objetivo avaliar a quantidade total de componentes sólidos existentes na formulação da tinta, sendo realizado de acordo com a norma de referência NP EN ISO 3251:2009.

O teor em compostos não voláteis é determinado através da pesagem de 1,5 a 2,0 g de tinta numa cápsula de metal previamente seca. Posteriormente, são colocadas numa estufa a 105 °C durante duas horas. Após este período é necessário que as cápsulas atinjam a temperatura ambiente, no exsicador, para se proceder à sua pesagem. O teor em sólidos é obtido através da Equação 4.1.1,

$$RS (\%) = \frac{B - A}{E} * 100$$

Equação 4.1.1 – Cálculo do Resíduo Sólido

Onde, A corresponde ao peso (g) da cápsula de metal vazia, B peso (g) da cápsula de metal com o resíduo, E peso (g) da amostra a analisar.

4.1.2 Viscosidade ICI

Com este ensaio é possível a obtenção de informações acerca da resistência do fluxo durante a pintura, ou seja, corresponde à força exercida pelos movimentos de trincha, rolo ou pistola durante a aplicação. A sua determinação é feita com recurso a um viscosímetro ICI – Cone e Placa, segundo a norma NP EN Iso 2884 – 1:2008.

Este equipamento mede a viscosidade para altas tensões de corte, uma vez que tem um gradiente de velocidades elevado. As unidades de medição encontram-se entre os 0-10 Poise.

4.1.3 Viscosidade Stormer

A viscosidade de *Stormer*, determinada num viscosímetro de *Stormer*, representa a viscosidade de um material através da medição da massa que é necessária para manter uma haste mergulhada no material em rotação a 200 rpm. A sua determinação é realizada de acordo com a norma de referência NP 234:1995. Esta viscosidade permite ter uma perceção do comportamento da tinta desde a sua manipulação até à aplicação, como por exemplo, a sua agitação com uma espátula na embalagem.

O resultado é exprimido em unidades de Krebs (KU), sendo o valor final obtido pela multiplicação por um fator de correção, segundo a Equação 4.1.2.

$$Viscosidade\ final = f * viscosidade\ medida$$

Equação 4.1.2 – Valor de viscosidade Stormer

Onde,

F=1,017 se a viscosidade for aproximadamente 81 KU

F=1,003 se a viscosidade for aproximadamente 103 KU

F=0,961 se a viscosidade for aproximadamente 121 KU

4.1.4 Viscosidade de Brookfield

Esta viscosidade está relacionada com o comportamento da tinta em repouso, e como tal, pode traduzir o seu comportamento em lata, assim como, o grau de escorrimento e nivelamento após aplicação. A sua determinação é feita com recurso a um viscosímetro de *Brookfield*, de acordo com a norma de referência EN ISO 2555:1999, sendo as amostras analisadas a uma temperatura de 23 °C.

O valor obtido está relacionado com o torque provocado pela resistência que o fluido causa na haste do viscosímetro, sendo que este torque é influenciado pela haste selecionada e pela velocidade de rotação da mesma. O valor obtido está expresso em unidades de mPa.s, após multiplicação por um fator de correção dependente da haste utilizada.

4.1.5 pH

A sua medição é feita com recurso a um potenciómetro, segundo a norma de referência ISO 976:1996, através da introdução do eléctrodo no produto a analisar e a leitura do valor é feita no próprio aparelho.

É importante analisar o pH de uma tinta, uma vez que, o seu valor influencia a atividade do ligante e atividade/eficiência espessantes, devendo este, geralmente, ser superior a 8.

4.1.6 Densidade

A densidade de uma tinta é feita com recurso a um picnómetro de aço inoxidável de volume conhecido, segundo a Norma de referência NP ISO 2811 - 1:1999. O picnómetro vazio é pesado, registando-se o seu valor. Posteriormente, é preenchido com a amostra, sendo colocada a tampa de forma a retirar o excesso, assegurando-se assim, o volume exacto. A densidade é expressa em g/cm³, segundo a Equação 4.1.3.

$$d = \frac{P_c - P_v}{V}$$

Equação 4.1.3 - Densidade de um revestimento

Em que P_c , representa o peso do picnómetro com a amostra (g), P_v o peso do picnómetro vazio (g) e V o volume do instrumento (cm³).

4.1.7 Teor em orgânicos e carbonatos

A aplicação deste método é fundamental quando se pretende saber a quantidade de orgânicos (ligante) e de carbonatos (cargas).

Num cadinho de porcelana, é adicionado cerca de 1 grama da tinta a analisar. Numa primeira fase, os cadinhos com a amostra de tinta são colocados numa estufa a 105°C durante 3 horas, no caso de a tinta ser de aquosa, e, após este período, é obtido o valor de resíduo sólido presente. O valor obtido é teoricamente mais alto quando comparado com o valor obtido pelo método descrito em 4.1.1, na medida em que a superfície disponível nas cápsulas de metal é superior, ajudando a promover a evaporação mais rápida do solvente.

Para a determinação do teor em orgânicos, estes são colocados na mufla a uma temperatura de 450°C durante 6 horas, onde se dá a quebra das ligações covalentes das cadeias

poliméricas do ligante. Este é decomposto em compostos mais pequenos e voláteis, originando uma perda de massa que permite a quantificação do ligante (TO), pela Equação 4.1.4

$$TO (\%) = \frac{P_2 - P_3}{P_1} * 100$$

Equação 4.1.4 – Valor do teor em ligante

Onde P_2 é o peso do cadinho após ida à estufa a 105°C (g), P_3 é o peso do cadinho após ida a estufa a 450°C e P_1 é o peso da amostra.

A fim de se determinar o teor em carbonatos, mais especificamente, carbonato de cálcio, os cadinhos são colocados numa mufla a 950°C durante 6 horas, ocorrendo uma reação de calcinação do carbonato de cálcio, Equação 4.1.5



Equação 4.1.5 – Reação de calcinação

Devido à perda de massa correspondente à evaporação do dióxido de carbono, e considerando a estequiometria da Equação 4.1.5., 2,27, calcula-se o teor em carbonatos, pela Equação 4.1.6.

$$TC (\%) = \frac{P_3 - P_4}{P_1} * 2,27 * 100$$

Equação 4.1.6 – Cálculo do teor de carbonatos

Onde P_4 representa o peso do cadinho (g) após 6 horas a 950°C.

4.2 Propriedades do Produto Aplicado

4.2.1 Aplicabilidade

Este método tem como objetivo avaliar as propriedades de aplicabilidade de um revestimento sobre um substrato. O aspeto da aplicação é avaliado tendo em conta características como: formulação de fissuras, presença de ar, escorrimento, ocorrência de microespumas e capacidade de cobertura, numa escala qualitativa, de 0 a 5, onde 0 é o desempenho ótimo. Este método é realizado de acordo com a Norma de referência NP 234:1995.

4.2.2 Lacagem

A avaliação da lacagem tem como objetivo verificar a capacidade de nivelamento de um filme, ou seja, a capacidade deste para eliminar de forma espontânea irregularidades da superfície. A lacagem é avaliada, segundo norma de referência ISO 4628/1:1982, numa escala de 0, valor ótimo (superfície sem irregularidades), a 5, valor péssimo (superfície com irregularidades acentuadas).

4.2.3 Brilho especular

Este método tem como objetivo analisar o brilho especular de revestimentos, com diferentes ângulos de incidência (20°, 60°, 85°), sendo realizado de acordo com a norma de referência NP EN ISO 2813:2001.

Para tal, é aplicado um filme de 300 µm, sobre uma placa de vidro. Após 24 horas de secagem na sala climatizada, o brilho é medido com o auxílio do medidor *Micro-TRI-Gloss* µ. O resultado dado pela média das três medições, em unidades de brilho (u.b.).

4.2.4 Parâmetros CIELab

Estes parâmetros têm como objetivo determinar a cor de um revestimento, através da leitura dos parâmetros Lab com o auxílio de um espectrofotômetro X-Rite. O sistema de cor CIE (*Comission Internationale d'Éclairage*) fornece uma representação precisa de todas as cores, através da medição dos valores numéricos $L^*a^*b^*$, que são representados num sistema tridimensional, como se demonstra, na Figura 4.2.1.

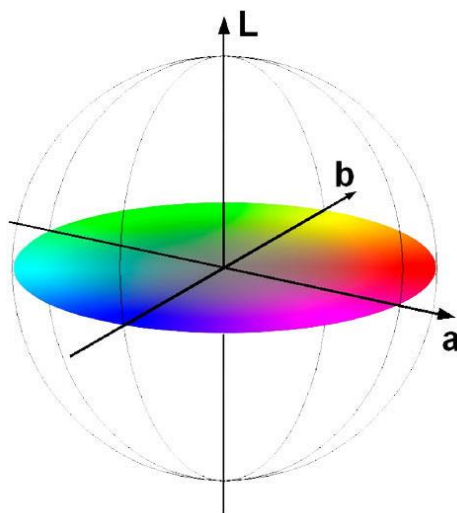


Figura 4.2.1 – Coordenadas espaciais do sistema CIELab

L^* : mede a luminosidade da tinta. O seu valor varia entre 0 (preto perfeito) e 100 (branco perfeito).

a^* : mede a variação entre a tonalidade avermelhada e a tonalidade esverdeada da tinta. Quando o seu valor é positivo a tinta apresenta uma tonalidade avermelhada e quando é negativo uma tonalidade esverdeada.

b^* : mede a variação entre a tonalidade amarelada e a tonalidade azulada da tinta. Quando o seu valor é negativo a tinta apresenta uma tonalidade azulada e quando é positivo uma tonalidade amarelada.

Experimentalmente, os parâmetros $L^*a^*b^*$ são determinados 24 horas após a aplicação de um filme de 300 μm de espessura húmido numa placa de vidro, utilizando o espectrofotômetro anteriormente descrito, de acordo com a norma de referência ISO 7724-1:1984, ISO 7724-2:1984 e ISO 7724-3:1984.

O resultado é dado pela média das leituras efetuadas e expresso em unidades arbitrárias (u.a.).

4.2.5 Razão de Contraste e espessura do filme seco

Com este método, pretende-se determinar a razão de contraste de revestimentos, isto é, o quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca de uma carta de contraste, segundo a norma de referência NP 4407:2001.

Para tal, é aplicado um filme de 100 μm de espessura húmida, sobre uma carta de contraste, deixando-se secar durante 24 horas e recorre-se ao espectrofotômetro, supramencionado, para análise. Em adição, também é medida a espessura de filme do mesmo, através do medidor de espessura *Micro-TRI-Gloss*. Os resultados da opacidade são dados em percentagem e os de espessura apresentados em μm .

4.2.6 Aceitação de Cor

Este método tem como objetivo avaliar a diferenças de cor de um revestimento, com as diferentes pastas pigmentadas, DB.BE, fornecendo um tom azul, e DB.NO e SF.NH, conferindo um tom preto, tendo sido realizado segundo um método interno.

Para tal, é misturada num copo de plástico 80g da tinta com as pastas de tintagem, nas proporções previamente definidas, homogeneizando-se a mistura. Subsequentemente, aplicam-se, sobre uma carta de contraste, dois filmes, transversalmente, com uma espessura húmida de 300 μm . Os filmes são deixados secar entre 5 a 15 minutos, normalmente, e seguidamente aplicam-se movimentos circulares até o revestimento prender.

De seguida, coloca-se um pingo da tinta no filme e repetir o processo circular. No segundo filme, colocar um novo pingo e espalhar longitudinalmente.

Este processo tenta simular as diferentes tensões de cisalhamento produzidas durante a aplicação, sendo a avaliação feita entre o, isento de diferença e 2, diferença acentuada.

4.2.7 Efeito de Caracol

Este método tem por objetivo avaliar a resistência de pigmentos ao manchamento provocado por exposição sob a forma de pingos, simulando a chuva, segundo a norma de referência ASTM D 7190-05.

Através desta metodologia, pretende-se simular diferentes condições climáticas, isto é, ambientes com elevadas amplitudes térmicas, em que a humidade relativa do ar é superior, onde a probabilidade do aparecimento deste efeito é superior.

Sobre uma folha Leneta é aplicado um filme com uma espessura húmida de 200 μm , com auxílio de aplicador, onde é deixado secar durante 24 horas, na sala de temperatura e humidade controladas. Seguidamente, é aplicado um filme cruzado, equivalente à 2º demão, numa pintura, com um tempo de secagem de 4 horas. Findo esta parte, é colocado numa câmara climática a 5°C durante 16 horas, simulando a baixa temperatura do dia.

As Lenetas são, posteriormente, colocadas num plano horizontal, pipetando-se em 3 locais diferentes, cerca de 0,5 ml de água. Após 10 minutos de contacto com as gotas, as Lenetas são colocadas verticalmente, com o objetivo de eliminar o excesso de água. Por fim, são deixadas secar durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas e avaliado desempenho do revestimento. A avaliação é feita de 0, valor ótimo (ausência de marcação) a 5, valor péssimo (total marcação).

4.2.8 Mud-Cracking ou resistência a fissuração a espessura elevadas

Este método avalia a fissuração de um filme aplicado sobre um bloco metálico, com intervalo de espessura entre os 0 e 2000 nm. A aplicação do filme é feita com o auxílio de uma rasoir, segundo a norma de referência NP 4378:1999.

Após 24 horas de secagem a temperatura e humidade controladas, o filme é avaliado a olho nu quanto a fissuras, desde a parte menos espessa para a mais espessa. Através da escala lateral do bloco metálico obtém-se a espessura de filme húmido que corresponde ao local a partir do qual aparece fissuração do revestimento. É ainda medida a espessura de filme seco, através do aparelho medidor de espessura longitudinalmente sobre o bloco metálico.

Idealmente, para tintas de interior, o filme deve estar perfeito, sem fissuras, até 400 μm de filme seco. Para tintas de exterior, o filme deve estar perfeito até valores de 900 μm de filme seco.

4.2.9 Tensão de Película

Este método é aplicado de modo a avaliar a proximidade de um determinado revestimento ao CPV crítico, realizado segundo um método interno.

O CPV crítico traduz a quantidade de ligante é a mínima suficiente para revestir todas as cargas e pigmentos. Através da evaporação de solvente de um filme de tinta aplicado sobre uma película, esta irá enrolar devido à elevada proximidade das partículas de cargas e pigmentos, o que resulta num aumento da tensão superficial e numa limitação da elasticidade do filme de revestimento.

Para tal, aplica-se um filme de 300 µm sobre uma película de poliéster. Após 24 horas de secagem, a temperatura e humidade controladas, a tensão de película é avaliada numa escala de 0, valor ótimo (não apresenta curvatura, nenhuma tensão de película), a 5, valor péssimo (película toda enrolada, tensão máxima de película).

4.2.10 Resistência à esfrega húmida

A determinação da resistência à esfrega húmida (REH) tem como objetivo avaliar a resistência do revestimento à agressão/desgaste físico, quando sujeito a operações como a lavagem. A avaliação pode ser feita pelo número de ciclos de esfrega ou pela perda de espessura do revestimento, de acordo com as normas NP EN 13300:2004 e NP EN ISO 11998:2003, respetivamente.

No caso do primeiro, foi aplicado um filme de 300 µm de espessura húmida, com um tempo de secagem de 28 dias, na sala de temperatura e humidade controladas. A avaliação é feita de acordo com o número de ciclos efetuados, classificando o revestimento como resistente à lavagem se atingir 1000 ciclos ou resistente à esfrega, caso atinja 5000. Se for considerado resistente à esfrega, deve-se ainda avaliar o desgaste sofrido pelo mesmo, de acordo com a escala: nulo (N), baixo (B), médio (M) e elevado (E).

Relativamente ao ensaio de perda de espessura, procede-se à aplicação de um filme com uma espessura húmida de 400 µm, com 28 dias de secagem, também na sala de temperatura e humidade controladas. O filme é submetido a 200 ou 40 ciclos de esfrega de acordo com a resistência apresentada pelo mesmo. Por fim, procede-se à avaliação tendo em conta a espessura perdida, segundo a Tabela 4.2.1. Quanto menor a classe, mais resistente à esfrega será o produto.

Tabela 4.2.1 – Classificação da tinta de acordo com a perda de espessura

Perda de espessura	Classe
200 ciclos de esfrega	
< 5 µm	Classe 1
< 20 µm	Classe 2
< 70 µm	Classe 3
40 ciclos de esfrega	
< 70 µm	Classe 4
≥ 70 µm	Classe 5

4.2.11 Dureza pendular

A dureza é uma propriedade mecânica evidenciada na resistência contra pressões e fricções. O resultado destas anomalias pode originar deformações, fraturas ou outras alterações irreversíveis que deterioram o revestimento.

Para a determinação da dureza é utilizado um pêndulo de König, que consiste num pêndulo, de ca. 200g, para o suporte de duas bolas de ágata (mistura de diversas espécies de dióxido de silício). O pêndulo é colocado sob o revestimento em contato com duas esferas de ágata, sendo este depois largado e são medidas as oscilações por ele sofridas.

A dureza pendular, em segundos, é dada pela multiplicação do número de oscilações obtidas, quando a amplitude do pêndulo diminui de 6 para 3, pelo fator de 1,437, que corresponde ao tempo entre cada oscilação.

Para este método de ensaio, aplica-se um filme de 100 µm de espessura húmida do revestimento numa placa de vidro, de acordo com a norma de referência ISO 1522:2006. As medições são então feitas após 24, 48 e 72 horas de secagem, bem como após 7 e 14 dias, sendo o resultado obtido apresentado em segundos (s).

4.2.12 Resistência ao empilhamento ou *blocking resistance*

Este método tem como objetivo determinar a resistência ao empilhamento, isto é, o nível de aderência entre duas superfícies revestidas com o mesmo produto, segundo determinada carga. Executado segundo o referencial normativo NP EN ISO 4622:1995.

Para tal, sobre uma cartolina é aplicado um filme de espessura húmida 60 µm, como auxílio de um aplicador em espiral. Este filme é deixado secar durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas. Após este período, colam-se 10 lâminas de vidro numa das faces da fita-adesiva dupla, colando a outra no verso da cartolina, utilizando zonas onde o revestimento não apresenta defeitos de aplicação, cortando o excedente à volta da lâmina de vidro.

Posteriormente, as lâminas são empilhadas, sobrepondo as faces revestidas de cada par, de forma a obter um ângulo de 90º entre estas. Estas são prensadas durante uma hora com o auxílio de um pistão de um kg, que, findo esse tempo, separam-se os pares.

Num suporte vertical, é colocada uma ampola fixa numa posição superior, posteriormente, cheia de água. Na base deste, é posta a placa de base do aparelho para o ensaio de empilhamento, onde o provete é colocado, seguindo da colocação cuidadosa do pistão de madeira sobre o suporte superior. A avaliação da força necessária para separar as lâminas é feita, pesando a quantidade de água empregue, juntamente com o suporte de madeira superior e o pistão de madeira. Os resultados do empilhamento são expressos em g/cm², segundo a Equação 4.2.1.

$$B = \frac{P_T}{A}$$

Equação 4.2.1 – Resistência ao empilhamento

Onde P_T corresponde ao peso total do copo com a água adicionada e do suporte superior de madeira (g) e A é a área de contacto entre os filmes do revestimento (cm²), correspondendo a 6,76 cm².

O resultado é expresso pela média das determinações efetuadas, quando concordantes a 15%.

4.2.13 Resistência ao polimento

O objetivo deste método é avaliar a resistência de um revestimento ao desenvolvimento de brilho, após polimento em seco e em húmido, segundo a norma ASTM D 6736:2001.

Para a sua realização são aplicados, dois filmes com espessura húmida de 200 µm, com um tempo de secagem de 7 dias na sala de temperatura e humidade climatizadas. Após este período, é medido o brilho de cada filme em 5 pontos equidistantes, com o medidor de brilho *Micro-Tri-Gloss* µ.

Para o polimento em seco, coloca-se o filme no aparelho de resistência à esfrega húmida e executam-se 20 ciclos, com o suporte e escova de nylon, embrulhados num pano branco. No final, mede-se novamente o brilho nos 5 pontos iniciais e comparam-se os resultados de variação em unidades de brilho (u.b.).

Para o polimento em húmido, deve-se espalhar 10 ml de uma solução de dodecilbenzenosulfonato de sódio a 0,25% de concentração sobre o filme, e, com uma esponja macia e bomba de dosagem ligada, executam-se 200 ciclos. No final, a folha Leneta deve ser passada por água e deixando-se secar um dia. O brilho é medido nos mesmos locais iniciais, averiguando-se assim a sua variação, em unidades de brilho (u.b.).

O ganho de brilho é expresso em percentagem (%), segundo a Equação 4.2.2.

$$\Delta_B (\%) = \frac{B_f - B_i}{B_i} * 100$$

Equação 4.2.2 - Variação de Brilho

Onde B_i representa a média dos valores de brilho inicial (u.b.) e B_f , a média dos valores de brilho final.

4.2.14 Aderência em seco e em húmido

Este método tem como objetivo determinar a aderência em seco e em húmido de revestimentos sobre diversos substratos, tais como, ferro galvanizado, PVC, vidro, azulejo vidrado e esmalte alquídico envelhecido. É realizado através do método da quadrícula de acordo com a norma ISO 2409:2013, para o ensaio em seco e segundo um método interno para o ensaio em húmido.

Aplicam-se quatro filmes com espessura húmida de 200 µm sobre os substratos previamente desengordurados, à exceção do PVC e esmalte envelhecido. A aplicação de quatro filmes relaciona-se com o facto do ensaio ser realizado em seco e em húmido, a fim de avaliar se a presença de água afeta as forças coesivas entre substrato e revestimento, bem como pelos diferentes tempos de secagem. Estes são 24h e 7 dias, com o objetivo de verificar a força de ligação com os substratos, em diferentes fases da formação de filme.

Para o ensaio em seco, faz-se uma primeira série de cortes paralelos longitudinalmente com o aparelho de cortes cruzados *Cross Hatch Cutter*, exercendo uma pressão uniforme. De seguida, efetuar uma segunda série de cortes perpendicular à primeira, obtendo-se um desenho quadriculado. Aplica-se, depois, película adesiva, sendo esta removida por uma das extremidades, num movimento rápido.

Para o ensaio em húmido, sobre o revestimento aplica-se uma tira de esponja do tipo *Trullex*, previamente ensopada em água destilada, de modo a cobrir o filme. Após 1, 2 e 3 horas, a esponja é removida e avalia-se o aspeto visual do filme. Ao fim das 3 horas de contacto, remove-se a esponja e efetua-se o teste de forma análoga ao ensaio em seco.

Como os ensaios húmido e seco são realizados em simultâneo, o tempo de secagem do ensaio em seco é prolongado 3 horas. Repetir o procedimento para os dois ensaios ao fim de 7 dias.

O resultado é dado em termos de classificação visual de 0, valor ótimo (área danificada: 0%), a 5, valor péssimo (área danificada >65%), de acordo com a Figura 4.2.2.

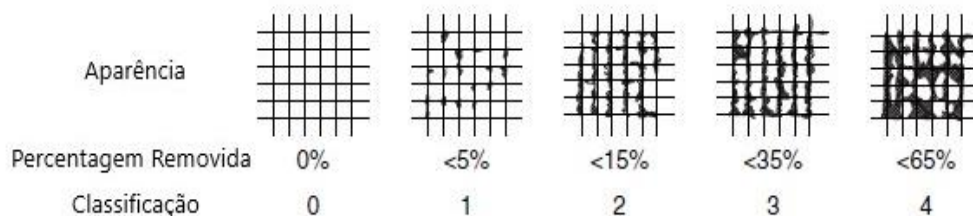


Figura 4.2.2 - Classificação segundo o método da quadrícula

4.2.15 Absorção cíclica de água e perda de peso de revestimentos

Este método tem como objetivo determinar a absorção de água e a respetiva perda de peso de revestimentos após imersão em água, determinado segundo o referencial normativo DIN EN ISO 62:2008-05.

O procedimento experimental começa com a aplicação de um filme de revestimento com 800 µm aplicado sobre uma placa de vidro forrada com *Teflon*, com um tempo de secagem de 7 dias, sendo posteriormente cortados dois provetes com dimensões 4 cm x 4 cm.

Estes são pesados rigorosamente numa balança analítica, sendo depois colocados num copo com água destilada. Após 24 hora de imersão, são retirados, com eliminação do excesso de água e posteriormente pesados. É necessário deixar secar o filme, a temperatura ambiente, pelo menos dois dias, a fim de se atingir peso constante, para se avaliar a perda de peso.

O processo deve ser repetido para 3 e 7 dias de imersão, sendo os resultados da absorção de água (AA) e perda de peso (PP) apresentados em percentagem (%), de acordo com a Equação 4.2.3 e Equação 4.2.4.

$$AA (\%) = \frac{A_x - P_0}{P_0} * 100$$

Equação 4.2.3 - Absorção de água

$$PP (\%) = \frac{P_0 - P_x}{P_0} * 100$$

Equação 4.2.4 - Perda de peso

Onde P_0 , representa o peso inicial do provete (g), A_x o peso do provete após os dias determinados de imersão (g) e P_x , o peso do provete após os dias determinados de imersão, seguidos de, pelo menos, dois dias de secagem (g).

4.2.16 Temperatura Mínima de Formação de Filme

A temperatura mínima de formação de filme é a temperatura acima da qual a dispersão de um polímero ou de uma tinta, produz um filme isento de fissuras, sob condições específicas, sendo realizado de acordo com a norma de referência ISO 2115: 2009. A TMFF depende da composição monomérica, ou seja, da relação entre monómeros duros e macios, bem como da quantidade de coalescente, utilizado com função plastificante, eventualmente presentes na dispersão.

Experimentalmente, o método consiste na aplicação de um filme de 150 µm de espessura húmida no aparelho *Rhopoint 60*, que possui uma superfície com um gradiente de temperatura. Após a secagem do filme, deve-se verificar qual a temperatura correspondente à zona onde o filme coalesceu cerca de 90%.

4.2.17 Resistência à Alcalinidade sobre Argamassa

Este método tem como objetivo avaliar a resistência à alcalinidade de revestimento aplicados sobre argamassa de cimento, sendo realizado de acordo com a norma de referência NP 4378:1999.

O ensaio é realizado em duplicado, desta forma aplicam-se sobre dois blocos de argamassa filmes do revestimento a ser analisado, com um tempo de secagem de 7 dias na sala de temperatura e humidade controladas. Posteriormente, os blocos são colocados sobre varetas de vidro, com introdução de água, cuidadosamente, até metade deste ficar imerso. A primeira avaliação é registada após 48 horas, continuando semanalmente até perfazer 28 dias.

Os resultados são avaliados de acordo com possíveis alterações de superfície verificadas, como por exemplo pegajosidade, empolamento, repasse, alterações de brilho e de cor, bem como gizamento e manchamento. Tais alterações são classificadas numa escala de 0 a 5 sendo que 0 corresponde ao valor ótimo (superfície inalterada) e 5 ao valor péssimo (superfície com alteração acentuada).

4.2.18 Resistência à Alcalinidade (filme destacável)

Este método tem como objetivo avaliar rapidamente a resistência à alcalinidade de um filme de revestimento, sendo concretizado segundo um método interno.

Para tal, sobre uma placa de vidro forrada com *Teflon*, aplica-se um filme com uma espessura húmida de 800 µm, com um tempo de secagem de 7 dias. Findo este período, recortam-se dois provetes com dimensões 4 cm x 4 cm, com posterior pesagem numa balança analítica. Os provetes são, de seguida, colocados num copo, sobre, aproximadamente, 15 g de pérolas de vidro, de modo, a impedir que estes se colem ao fundo. Adiciona-se ao copo 50 ml de solução de hidróxido de sódio a 5%, sendo este tapado e depois colocado numa estufa a 50°C, durante 1 dia. Posteriormente, retiram-se os provetes, lavando-os em água e deixando-os imersos, também em água, durante um dia. Por fim, retiram-se os provetes, deixando-os secar na sala climatizada, durante aproximadamente 48 horas, até peso constante.

Este ensaio de resistência à alcalinidade (RA) é expresso em percentagem (%), segundo a Equação 4.2.5, com descrição do aspeto final do provete.

$$RA (\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

Equação 4.2.5 – Resistência à alcalinidade (filme destacável)

4.2.19 Resistência à chuva de revestimentos para exterior

Este método tem como objetivo simular a chuva, de forma a avaliar resistência de revestimentos para exterior a este fenómeno, segundo um método interno.

Para tal, aplica-se sobre uma folha Leneta, um filme com uma espessura húmida de 200 µm, deixando-o secar 45 minutos, na sala de temperatura e humidade controladas. De seguida, corta-se um provete com dimensões 6 cm x 26 cm.

Este provete é enrolado e colocado num interior de um copo, com a parte revestida virada para dentro. Ao copo, são adicionados 300 ml de água destilada, ca. 10g de *Celanex* e uma barra de

agitação para simular o efeito de queda de chuva e a sua erosão. A avaliação do nível de turvação da água é feita a cada hora, até perfazer três horas.

A avaliação é realizada analisando a absorvância de uma amostra de água do ensaio, a fim de se avaliar o nível de resistência do revestimento. Quanto mais resistente este for, menor o nível de turvação observado e menor o valor de absorvância obtido, implicando que existe menos concentração de revestimento destacado na amostra.

4.2.20 Resistência ao manchamento de revestimentos

Este método pretende avaliar a facilidade de lavagem de um revestimento, após este ter sido manchado com diferentes produtos, divididos em químicos domésticos e material de escrita, segundo um método interno.

Para determinar a resistência à mancha de produtos domésticos, aplica-se um filme com uma espessura húmida de 200 µm, sobre uma placa de vidro, deixando-o secar durante 7 dias. Findo este período aplicam-se, aproximadamente, 4 gotas do material a testar (mostarda, ketchup, sumo de laranja, vinho tinto, coca-cola, café e graxa preta), em três zonas distintas, durante 10 minutos. Após a exposição, remove-se o produto com papel absorvente, seguido de pano humedecido em água e, posteriormente, utiliza-se um pano de limpeza com um produto amoniacal. Os resultados são dados por observação dos três locais, mancha original, mancha sujeita a lavagem com água e mancha sujeita a lavagem com produto amoniacal, são avaliados de 0, valor ótimo (ausência de mancha), a 5, valor péssimo (mancha de igual intensidade ao produto aplicado).

Relativamente ao ensaio com produtos de escrita, aplica-se um filme com uma espessura húmida de 200 µm, sobre uma folha Leneta, deixando-se secar durante 7 dias, na sala de temperatura e humidade controladas. Findo este período, aplicam-se riscos longitudinalmente dos produtos a testar (*highlighter* amarelo, marcador preto, marcador aquoso azul, caneta esferográfica), aguardando-se duas horas. Posteriormente, o filme é submetido a 100 ciclos de esfrega húmida, com secagem de pelo menos 16 horas, no final. Por último, é submetido a uma nova esfrega húmida de 400 ciclos e subsequentemente avaliado. A avaliação é feita de 0, valor ótimo (ausência de mancha), a 2, valor péssimo (não remoção da mancha).

4.2.21 Permeabilidade ao vapor de água de revestimentos

Este método tem por objetivo determinar a permeabilidade ao vapor de água, isto é, o nível de respirabilidade que induz no substrato, segundo a norma EN ISO 7783:2011.

Para tal, um filme de 800 µm de espessura húmida é aplicado numa folha de cartolina, deixada secar durante 7 dias. Posteriormente, com a prensa de corte, cortam-se dois provetes com 9 cm de diâmetro. Estes são fixados em latas, com 150 g de solução sobressaturada de dihidrogenofosfato de amónio, sendo todo o conjunto pesado e colocado na sala climatizada durante 14 dias, pesando-se semanalmente.

O resultado da permeabilidade ao vapor de água (PVA) é expressa em g/(m².h), segundo a Equação 4.2.6.

$$PVA = \frac{P_0 - P_n}{A * 24 * n}$$

Equação 4.2.6 – Permeabilidade ao vapor de água

Onde, P₀ representa o peso inicial do provete (g), P_n o peso do recipiente de lata após n dias (g), A, a área de superfície de revestimento exposta (m²) e n, o número de dias do ensaio (dias).

Como forma de facilitar o entendimento físico deste resultado, faz-se uma equivalência a uma parede de ar (S_D), que quanto mais espessa, maior barreira será à passagem de vapor de ar. Este valor é dado pela Equação 4.2.7.

$$S_D = \frac{\delta_{ar} * \Delta p}{PVA} = \frac{0,847}{PVA}$$

Equação 4.2.7 – Espessura de ar equivalente

Em que, δ_{ar} , corresponde ao coeficiente de permeação do vapor de água no ar (g/(m.h.Pa.)), Δp , refere-se à diferença de pressão de vapor no interior do recipiente (considerando 93% de humidade relativa, a 23°C) e no exterior (considerando, 50% de humidade relativa, a 23°C) (Pa).

O resultado é dado pela média das determinações realizadas, para a espessura de ar equivalente relativa a 7 e a 14 dias, expressa em (m), de acordo com a escala da Tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2 - Classificação consoante a espessura de ar equivalente

Categoria	Classificação
Classe I	Elevada ($S_d < 0,14$ m; $PVA > 6$ g/(m ² .h))
Classe II	Média ($S_d 0,14 - 1,4$ m; $PVA 0,6 - 6$ g/(m ² .h))
Classe III	Baixa ($S_d > 1,4$ m; $PVA < 0,6$ g/(m ² .h))

4.2.22 Permeabilidade à água líquida de revestimentos

Este método é realizado com o objetivo de determinar a permeabilidade (velocidade de transmissão) à água líquida de revestimentos, segundo a norma NP EN 1062-3:2001.

Uma vez que o ensaio é executado em triplicado, aplicam-se 3 demãos do revestimento intencionado sobre uma das faces compridas dos tijolos, de forma a não se verificarem defeitos visíveis, deixando-se secar durante 7 dias na sala climatizada. Posteriormente, o tijolo é revestido com duas demãos de uma tinta baseada em resina epoxídica, incluindo a face previamente pintada, deixando um retângulo de 18,5 cm x 8,5 cm, sendo esta a superfície que estará em contato com água.

Após 24 dias de secagem, os tijolos são submetidos a 3 ciclos de envelhecimento, compreendendo as seguintes etapas: 24 horas de imersão em água à temperatura ambiente, seguida de 24 horas de secagem em estufa na estufa a 50°C, com a zona revestida voltada para cima. Após finalização dos ciclos, os tijolos são pesados e colocados sobre varetas de vidro, com a zona revestida para baixo, cobrindo com água. Passadas 24 horas de contacto, pesar o tijolo, limpando cuidadosamente o excesso de água e voltar a colocá-lo em imersão. O processo é repetido para as 48 horas de ensaio.

Os resultados do ensaio são dados pela média das determinações efetuadas para a permeabilidade à água líquida (w_{24}) após 24 horas de exposição, segundo a Equação 4.2.8.

$$w_{24} = \frac{\Delta m_{24}}{A * t^{0,5}}$$

Equação 4.2.8 – Permeabilidade à água líquida

Em que Δm , representa a variação de massa do provete equivalente à quantidade de água absorvida após 24 horas de exposição (kg), A é a área de superfície do ensaio em contacto com a água (m²) e t , é o tempo de exposição (h).

A classificação é efetuada de acordo com a Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.3 – Classificação consoante o nível de permeabilidade à água

Categoria	Classificação
Classe I	Elevada ($w > 0,5 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$)
Classe II	Média ($w: 0,1 - 0,5 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$)
Classe III	Baixa ($w < 0,1 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$)

4.2.23 Alongamento à rutura e ensaio à tração

Este método tem como objetivo determinar a percentagem de alongamento à rutura bem como a resistência à tração de revestimentos, a fim de determinar a elasticidade do mesmo, segundo a norma de referência ASTM D2370:2016.

Para tal, aplica-se um filme de 400 μm sobre uma placa de *Teflon*, deixando-o secar durante 7 dias na sala climatizada. Após este período, cortam-se 5 provetes com as dimensões 1,5 cm x 6cm, medindo-se a sua espessura em 3 pontos distintos com o auxílio de um micrómetro.

O ensaio é realizado utilizando um tensiómetro *Hounsfield Equipment*, sendo os resultados obtidos em percentagem (%) de alongamento à rutura (AR), segundo a Equação 4.2.9.

$$AR (\%) = \frac{A}{C_i} * 100$$

Equação 4.2.9 – Percentagem de alongamento à rutura

Em que A, representa o alongamento à rutura do provete (cm) e C_i , o comprimento inicial do provete (cm), que para o tensiómetro em causa é 2,5 cm.

4.2.24 Exposição a raios UV de revestimentos

Com este método pretende-se avaliar as alterações em revestimentos após exposição a raios ultravioletas, sendo executado segundo um método interno.

Experimentalmente, aplica-se um filme de espessura húmida de 300 μm sobre uma placa de vidro, deixando-se secar durante 24 horas na sala climatizada. Após este período, são determinados os parâmetros Lab e coloca-se a placa durante 5 dias na câmara de UV. No final, medem-se, novamente, os parâmetros, a fim de determinar a variação de cor (ΔE) e o amarelecimento (ΔB), expressos em unidades arbitrárias (u.a.).

4.2.25 Envelhecimento Artificial Acelerado QUV

Este método tem como objetivo avaliar a resistência de revestimentos à ação de um envelhecimento artificial acelerado resultante da exposição a um determinado número de ciclos de condensação e de raios ultravioleta em QUV, de acordo com a norma NP ISSO 11507:1999.

A câmara de QUV funciona segundo ciclos automáticos, isto é, período de 4 horas de ultravioleta a ca. 60°C (lâmpadas UVA 340), seguido de um outro período de 4 horas de condensação a ca. 45°C.

Experimentalmente, são aplicados dois filmes com espessura húmida de 300 μm , deixando-os secar durante 7 dias na sala de temperatura e humidade controladas. Findo o tempo

de secagem, numa das placas de alumínio aplicadas com o revestimento a testar, determinam-se os parâmetros L, a e b, assim como, o brilho. A placa sobre a qual se mediram os valores é colocada na câmara de QUV (vertical), iniciando-se, ficando a outra placa na sala climatizada, para posterior comparação visual.

Os ensaios prosseguem durante 84 ciclos, o que corresponde a 28 dias (672 horas). Após este período, retiram-se as placas e medem-se as variações de cor (u.a.) e brilho (u.b.), comparativamente aos valores iniciais. É ainda avaliada o desenvolvimento de defeitos em termos de fissuração, formação de crateras, gizamento e empolamento, numa escala de 0, valor ótimo, a 5, valor péssimo.

5 Discussão e Apresentação de Resultados

Com o objetivo de conhecer o mercado das tintas na área de renovação, foi realizado um estudo de mercado baseado nas tintas de base aquosas, englobando diferentes tipos de tintas, tais como tintas de exterior e tintas de interior.

Uma vez que cada tinta confere propriedades específicas de proteção e acabamento dependentes do local de aplicação, estas foram segmentadas em famílias, cada qual com características-chave intrínsecas a cada grupo. De seguida, apresentam-se os aspetos mais relevantes para cada.

- Esmalte Aquoso

Os esmaltes aquosos terão, possivelmente, a aplicação mais transversal, isto é, tanto podem ser utilizados para revestir madeira em interior ou exterior, metal ou paredes, sendo necessário ter boas características de aderência fornecidas pelo ligante. A sua aplicação é muitas vezes feita à trincha, por isso, deve conferir uma boa lacagem permitindo um aspeto final isento de defeitos.

Trata-se de um tipo de revestimento com muito baixo CPV, isto é, forma um filme bastante fechado e impermeável, possibilitando resistência à lavagem e elevado brilho. No entanto, deve apresentar uma elevada resistência ao empilhamento que impeça a pegajosidade a outros materiais, após aplicação. O ligante deve ainda conferir elasticidade suficiente, a fim de ser possível acompanhar o aumento de volume de substratos como a madeira, que incham com a humidade. Todavia, tem de ser firme o suficiente para fornecer resistência ao choque. Desenhados essencialmente para proteção de substratos sujeitos a elevado teor de humidade, tal como cozinhas e casas-de-banho, por esse motivo, resistência à proliferação de fungos e bactérias é outro fator a ter em conta.

- Tintas Acetinadas

Conferem um aspeto semi-brilhante, possuindo um filme fechado que permite a lavagem, sendo essa uma condição essencial. Devem ser formuladas com baixo CPV, ou seja, alto teor de ligante, porém, simultaneamente, devem ser resistentes ao empilhamento.

- Tintas de Exterior

Além da função decorativa inerente, devem conferir uma elevada proteção ao substrato, na medida em que irão estar constantemente sujeitas à intempérie, por conseguinte, espera-se que possuam elevada resistência aos raios UV, de forma a não serem degradadas pela luz solar, permeabilidade ao vapor de água, tornando o substrato respirável e resistência à alcalinidade, uma vez que é aplicada sobre cimento.

A sua formulação deve ter um conteúdo de cargas que permita um PVC inferior ao PVC crítico, de forma a impedir a absorção de água, com consequente desenvolvimento de patologias nos edifícios, tais como infiltrações.

- Tintas Mate

As tintas deste segmento são formuladas com alto CPV, apresentando assim uma estrutura muito porosa, permitindo a respiração do substrato, isto é, têm uma grande permeabilidade ao vapor de água. No entanto, esta porosidade também se reflete na permeabilidade à água líquida, devendo a tinta possuir cargas e aditivos que confirmam hidrofobicidade ao filme, de forma a apresentar resistência à lavagem.

Uma das principais características que se destaca neste tipo de tintas é o baixo nível de brilho, que se pretende constante, como tal elevada resistência ao polimento em seco, de modo a

conferir proteção do substrato (por exemplo, no caso de arrastamento de móveis contra a parede) como em húmido, após uma possível lavagem. Refere-se ainda o elevado poder de cobertura que conferem com apenas uma camada, escondendo defeitos *a priori* do substrato e a facilidade de aplicação.

Na Tabela 5.1.1, foram compiladas as características básicas que rapidamente ajudam a classificar o tipo de tinta.

Tabela 5.1.1.– Resumo das principais características de cada tinta

Tipo	Teor em Ligante (%)	CPV típico (%)	Estrutura do Filme	Brilho		Aplicações
				Ângulo (°)	(u.b.)	
Esmalte	60-80	15-20	Fechado	60	>60	Interior, casas de banho, cozinhas, madeira metal, superfície exterior lisa
Acetinada	40-55	25-40	Fechado	60	≤ 60	Interior, cozinhas, casas de banho
				85	>10	
Exterior	30-45	35-50	Fechado	-	-	Exterior, superfícies lisas e rugosas
Mate	8-16	70-85	Poroso	85	≤10	Interior

5.1 Esmalte Aquoso

A fim de se fazer uma apreciação de alguns dos esmaltes do mercado português, para além da cor branca, foi também selecionada uma cor forte, com o RAL 6005 (verde-portão/musgo), averiguando assim o seu desempenho, quando comparando com a base que lhe deu origem. Assim os produtos caracterizados, serão divididos em esmaltes brancos, A, B, C, D, comparando-se posteriormente com os verdes, A1, B1, C1, D1.

Na Tabela 5.1.1 e Tabela 5.1.2, apresentam-se os valores do produto tal qual. A primeira diferença entre os revestimentos que sobressai é, de uma forma geral, os valores dos parâmetros analisados são inferiores nos esmaltes verdes. De modo geral, uma tinta é constituída por ligante (dispersão aquosa), cargas e pigmentos, incluindo dióxido de titânio, e aditivos, tais como, dispersantes molhantes e coalescentes. A fim de se poder formular uma cor a desejo do cliente, particularmente uma cor forte, como é o caso presente, esta não pode ter a mesma constituição da cor branca. Assim, de forma a se reproduzir a cor escolhida, a diferença de formulações, muito possivelmente, consistirá na quantidade de dióxido de titânio introduzida, ou seja, um tom que se pretenda forte, não terá a mesma proporção deste pigmento como numa tinta branca. Na medida em que se tal acontecesse, a cor obtida seria de um tom visualmente mais claro, devido ao elevado índice de refração do pigmento, que o torna uma escolha primordial na produção de tintas brancas.

Esta diferença evidencia-se rapidamente na densidade, os esmaltes brancos possuem valores superiores, uma vez que a densidade deste pigmento varia entre 3,9 e 4,2 g/cm³ e é superior aos valores dos outros componentes, contribuindo largamente para esta propriedade.

Tabela 5.1.1 – Propriedades tal qual dos esmaltes brancos

Caraterística	A	B	C	D
Resíduo Sólido (%)	46,3	50,1	51,2	49,8
Viscosidade ICI Cone&Placa a 25°C (P)	2,6	2,5	1,9	3,0
Viscosidade Stormer a 23°C (KU)	108	106	121	94,7
Viscosidade Brookfield a 23°C (mPa.s)	5500	3200	4500	3700
pH	8,4	6,8	8,0	8,3
Densidade a 23°C	1,157	1,209	1,216	1,262

A quantidade de compostos não voláteis também é superior nas tintas A, B, C, D explicado pela adição de pastas pigmentadas, visto que o corante adicionado se encontra diluído em glicóis e outros solventes, a fim de tornar o sistema manejável, reduzindo assim a proporção de sólidos dos esmaltes verdes.

Tabela 5.1.2 – Propriedades tal qual dos esmaltes verdes

Caraterística	A1	B1	C1	D1
Resíduo Sólido (%)	38,1	41,5	45,0	41,8
Viscosidade ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,5	2,5	1,4	1,4
Viscosidade Stormer a 23°C (KU)	94,6	110	85,1	73,2
Viscosidade Brookfield a 23°C (mPa.s)	3325	4350	1650	1120
pH	7,7	7,3	7,3	7,9
Densidade a 23°C	1,077	1,072	1,056	1,102

Na Figura 5.1.1 e na Figura 5.1.2, são apresentados os resultados obtidos relativamente ao teor em sólidos, em orgânicos e em carbonatos, isto é, a composição das tintas de forma a se analisar mais facilmente a diferença que a introdução de cor exerce.

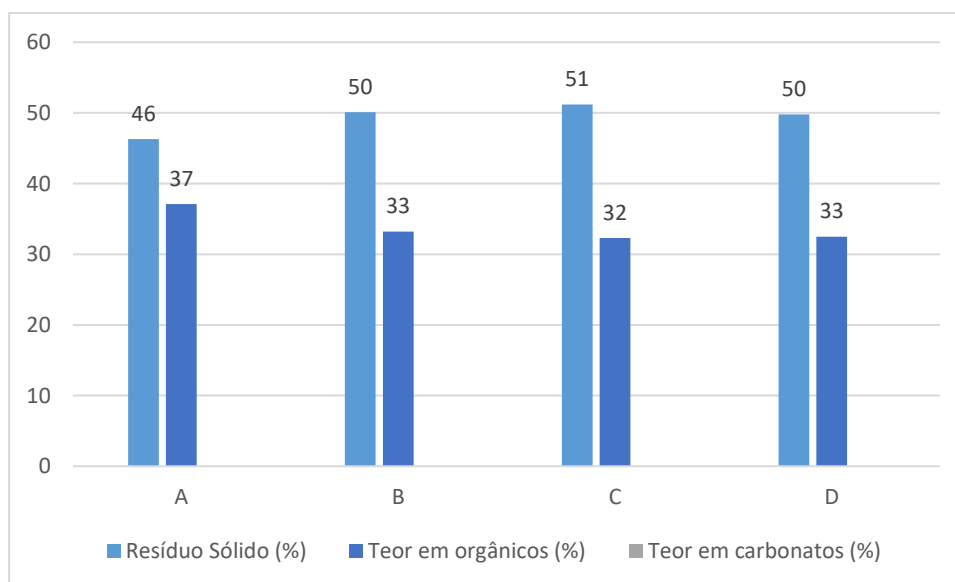


Figura 5.1.1 - Composição dos esmaltes brancos

Da análise dos dados, ressalta à partida a inexistência de carbonatos tanto no primeiro grupo como no segundo, algo de acordo com o esperado, na medida em que se estão a caracterizar produtos com valores CPV baixos, ou seja, possuindo um filme fechado e com alto nível de brilho. A eventual adição de cargas neste tipo de revestimento iria alterar estas propriedades, particularmente nos valores de brilho.

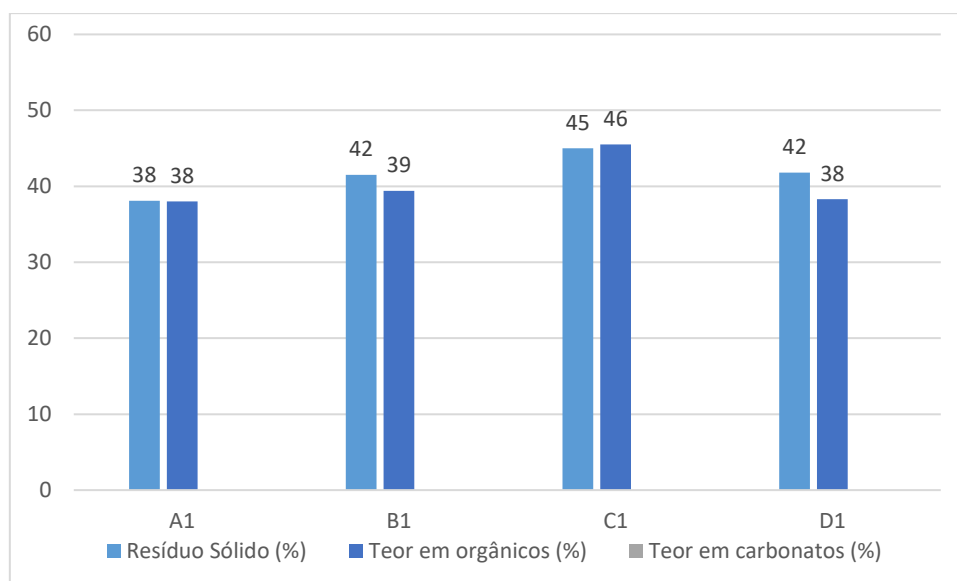


Figura 5.1.2 – Composição dos esmaltes verdes

O teor de ligante encontra-se dentro dos limites que qualificam os esmaltes e lhes dão as propriedades procuradas. Os esmaltes verdes apresentam valores superiores de teor de orgânicos, possivelmente como forma de ajustar as propriedades do revestimento, uma vez que, como visto anteriormente, estes esmaltes possuem menor quantidade de TiO_2 .

A viscosidade Stormer apresenta-se como o parâmetro com os valores mais heterogêneos entre amostras, mas observa-se que, globalmente, os esmaltes verdes apresentam valores inferiores, à exceção da tinta B1. A viscosidade Brookfield sugere um bom fluxo de tinta de forma a existir um nivelamento eficaz e eliminar as marcas de aplicação, apresentando-se inferior nos esmaltes verdes. Paralelamente às viscosidades anteriores, a viscosidade ICI apresenta valores superiores no caso dos esmaltes brancos.

Relativamente ao valor de pH, de referir que no caso do esmalte B este valor é inferior a 8, o que pode invalidar a atividade dos espessantes empregues e, deste modo, a diminuição de estabilidade. No caso dos esmaltes verdes, à exceção de B1, apresentam valores de pH inferiores comparativamente com os esmaltes brancos.

Posteriormente, foi realizada uma análise das propriedades gerais ao produto aplicado. Começando pelos esmaltes brancos, cujos valores se encontram representados na Tabela 5.1.3, todos os esmaltes foram facilmente aplicados, havendo uma pequena formação de bolhas que desaparecem, logo, após aplicação. Os produtos de mercado testados conferem uma lacagem excelente, propriedade essencial, na medida em que a aplicação dos mesmos é feita, normalmente, com recurso a trincha. Este facto pode ser corroborando aquando da caracterização das propriedades reológicas dos esmaltes, nomeadamente, a viscosidade de Brookfield.

De notar que nestes esmaltes, não existem grandes diferenças de nos parâmetros Lab, todos conferem aproximadamente o mesmo nível de luminosidade e brancura, no entanto, a amostra B apresenta uma cor amarelada, notando-se diferença visualmente, na avaliação do produto tanto em lata como após aplicação. Relativamente ao brilho especular, as amostras apresentam valores na mesma ordem de grandeza, estando dentro dos limites acima definidos, segundo a norma NP 4378:1999. O esmalte B, no ângulo de 20° , ângulo mais indicando para diferenciar revestimentos de elevado desempenho, destaca-se pela superioridade do seu valor de brilho. A tensão de película entra em concordância com o esperado em termos de CPV, demonstrando que todas possuem um baixo valor.

Tabela 5.1.3 – Propriedades gerais da aplicação dos esmaltes brancos

Caraterística	A	B	C	D
Aplicabilidade ¹	B	B	B	B
Aspetto da Aplicação²				
Fissuração	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0
Bolhas de ar	0,5	0	0,5	0,5
Cobertura	0	0	0	0
Relevo	0	0,5	0	0,5
Lacagem ³	0	0	0	0
Parâmetros CIELab				
L	96,04	94,53	97,96	98,10
a	-0,95	-1,71	-1,02	-0,94
b	1,05	5,01	1,43	0,82
Brilho (u.b.)				
Đ 20º	44,2	78,2	61,3	45,7
Đ 60º	69,2	85,7	81,6	70,6
Đ 85º	93,7	97,2	97,2	96,2
Tensão de Película ⁴	0	0	0	1

Da análise da Tabela 5.1.4, é possível verificar que tal como nos esmaltes brancos todos possuem uma boa aplicabilidade, mantendo-se uma ligeira formação de bolhas. Destaca-se a amostra A1 pela maior concordância de valores relativamente ao seu par. Observa-se, também, uma grande discrepância de valores Lab, não sendo possível encontrar um parâmetro aproximadamente comum entre estes.

De modo análogo aos seus pares, os revestimentos, A1, B1 e C1, apresentam os valores de brilho de acordo com a norma. De referir que, tal como o seu par, B1 destaca-se pelo valor superior de brilho no ângulo de 20º. De uma forma geral, os esmaltes verdes possuem melhor brilho quando comparados com os respetivos pares brancos. Estes valores podem dever-se a diferenças de formulação ou por adição de pasta pigmentada. O teste para ambos os grupos foi realizado com um período de secagem de 24h de acordo com o método, todavia é possível que esse tempo não tenha sido suficiente para a total evaporação de outros componentes presentes nos esmaltes, originando em valores mais elevados de brilho.

¹ B-Bom, R-Razoável, M-Mau

² O-Ótimo 5-Péssimo

³ O-Ótimo 5-Péssimo

⁴ O-Ótimo 5-Péssimo

Tabela 5.1.4 – Propriedades gerais da aplicação dos esmaltes verdes

Caraterística	A1	B1	C1	D1
Aplicabilidade⁵	B	B	B	B
Aspeto da Aplicação⁶				
Fissuração	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0
Bolhas de ar	0,5	1	0,5	0
Cobertura	0	0	0	0
Relevo	0	0	2	1
Lacagem⁷	0	0	0	0
Parâmetros CIELab				
L	18,92	15,94	19,66	22,2
a	-21,1	-21,27	-23,89	-30,75
b	6,14	6,74	8,65	9,95
Brilho (u.b.)				
Đ 20º	58,8	78,2	58,1	25,2
Đ 60º	75,2	87,3	80,1	57,4
Đ 85º	97,4	98	97,4	92,3
Tensão de Película⁸	0	0	0	0,5

Em conjugação com o brilho, é necessário avaliar o poder opacificante fornecido por cada um, visto que são fatores que funcionam em conjunto, o esmalte pode conferir elevados valores de brilho, mas necessitar de demasiadas camadas para atingir o nível de cobertura desejado, não sendo vantajoso quer em termos económicos quer em termos de dispêndio de tempo. Na Figura 5.1.3 e na Figura 5.1.4, comparam-se os parâmetros espessura de filme seco e razão de contraste.

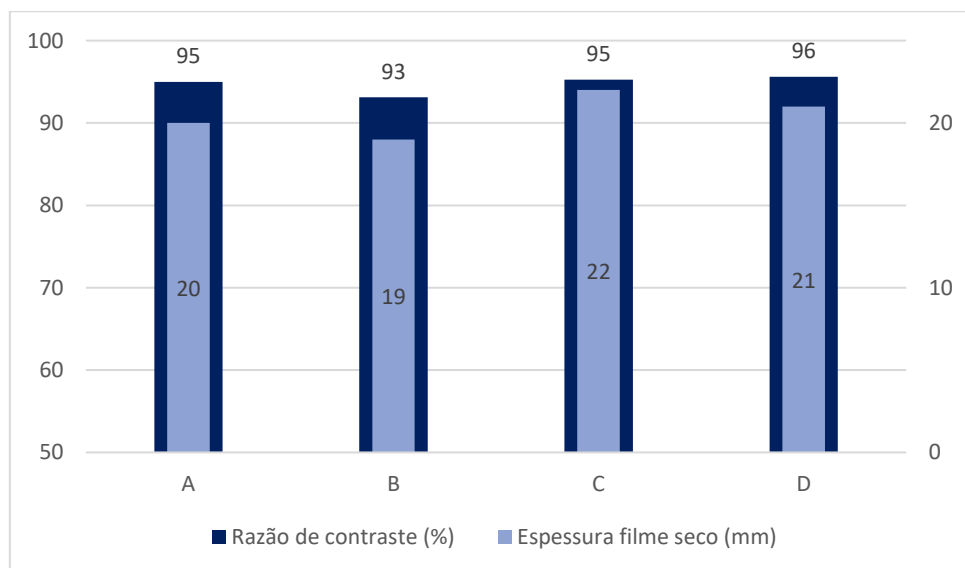


Figura 5.1.3 – Razão de Contraste dos esmaltes brancos

⁵ B-Bom, R-Razoável, M-Mau

⁶ o-Ótimo, 5-Péssimo

⁷ O-Ótimo 5-Péssimo

⁸ o-Ótimo, 5-Péssimo

De uma maneira geral os valores os produtos de mercado testados apresentam razões de contraste muito próximas, dentro dos valores esperados para este tipo de produtos, isto é, com elevado conteúdo em cargas.

Os valores de espessura também são bastante similares entre si, todavia, esperar-se ia que o esmalte A apresentasse uma espessura inferior aos restantes.

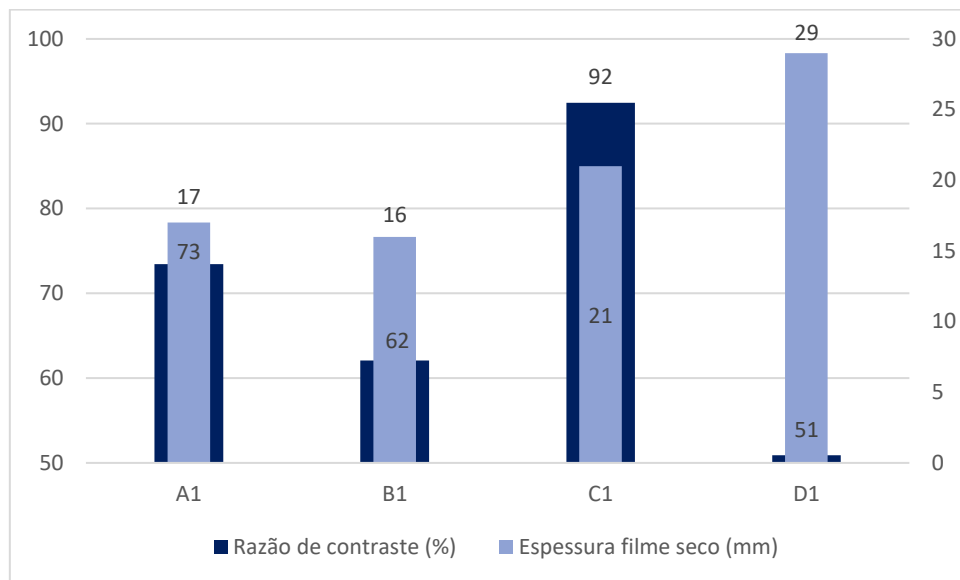


Figura 5.1.4 – Razão de Contraste dos esmaltes verdes

Verifica-se que os esmaltes brancos apresentam espessuras de filme superior, na medida em que na sua constituição, existe menor quantidade de produtos voláteis, exceto no esmalte D1.

Também não é surpreendente a superioridade da razão de contraste das tintas A, B, C, D, uma vez que estas possuem dióxido de titânio, que possui o maior índice de refração, e como já foi referido, na formulação da cor correspondente não será adicionado dióxido de titânio.

A fim de avaliar a proteção contra o impacto mecânico, oferecida pelo revestimento, foi efetuada uma análise à dureza, cujos dados se encontram na Tabela 5.1.5 e na Tabela 5.1.6.

Tabela 5.1.5 – Dureza dos esmaltes brancos

Dureza Pendular König (s)	A	B	C	D
1 d	31	17	42	27
2 d	34	19	47	31
3 d	34	21	52	32
7 d	35	24	60	34
14 d	38	27	68	34

O esmalte C apresenta valores de dureza superiores, podendo-se inferir acerca da estrutura do seu filme, isto é, este esmalte poderá ter sido formulado com um ligantes cujas características confirmam mais dureza, ou seja, com um polímero mais rígido (maior T_g), conferindo maior dureza ao revestimento.

A par da sua correspondente, C1 apresenta níveis de dureza superiores, com valores muito semelhantes em relação à mesma. Os polímeros utilizados para formular o ligante deveriam conferir valores de dureza semelhantes, todavia de uma maneira geral os esmaltes verdes apresentam durezas inferiores. De salientar que a dureza do esmalte D1 não é dependente do tempo, com um processo de formação de filme rápido.

Tabela 5.1.6 – Dureza dos esmaltes verdes

Dureza Pendular König (s)	A1	B1	C1	D1
1 d	17	16	38	22
2 d	19	18	44	22
3 d	19	19	47	22
7 d	22	21	55	22
14 d	22	22	62	22

Por outro lado, é, também, importante avaliar a sensibilidade de um revestimento ao manchamento provocado pela exposição à água, através da simulação de diferentes condições climáticas. Nomeadamente, temperatura baixa e elevada humidade, onde o efeito de caracol é mais provável de ocorrer. Para tal, é comum efetuar-se o teste de migração de exsudados, vulgarmente designado por efeito baba caracol, pela semelhança visual que apresentam. Tratam-se de “escorridos” no revestimento semelhantes à passagem de um caracol por uma superfície. Este teste é um dos principais motivos para a escolha de uma cor forte nos esmaltes, a fim de se comparar se os efeitos são mais visíveis num substrato revestido com cor. Os resultados são apresentados na Figura 5.1.5e na Figura 5.1.6.

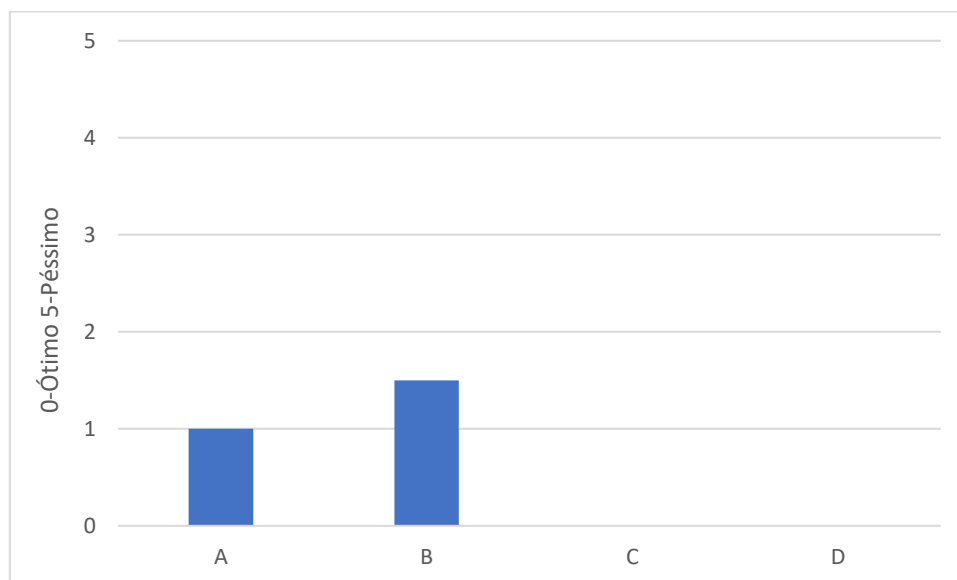


Figura 5.1.5 – Efeito Baba de caracol nos esmaltes brancos

O fenómeno aqui testado deve-se à existência de aditivos, na sua maioria solúveis em água, que, com a humidade presente, são arrastados para a superfície e que, posteriormente, secam, causando defeitos visuais.

Relativamente aos esmaltes brancos, C e D apresentam um desempenho excelente neste método que visa avaliar os produtos aplicados, quando sujeitos a grandes amplitudes térmicas e variações de humidade. Relativamente aos esmaltes A e B, estes apresentam um desempenho ligeiramente inferior, todavia, não se traduzindo em efeitos visuais fortes, caso fossem aplicadas.

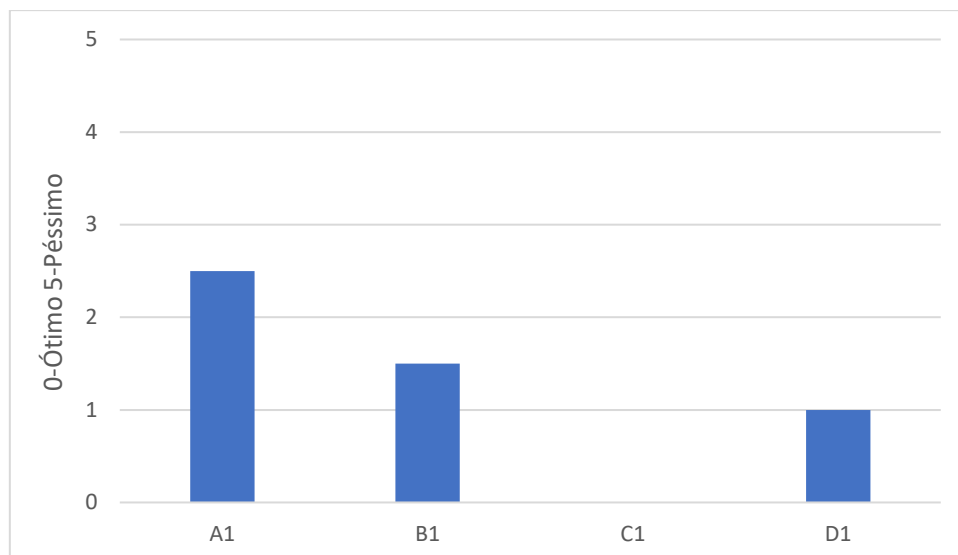


Figura 5.1.6 - Efeito baba de caracol nos esmaltes verdes

Da análise dos esmaltes de cor, verifica-se um decréscimo no nível de desempenho, em A1 e D1, pois, possivelmente, a pasta de pigmentos adicionada conteria mais aditivos solúveis em água comparativamente à formulação original. Deve-se ainda salientar que, aquando da aplicação para o ensaio, a tinta D1 apresentou empolamento, isto é, formação de bolhas de diversos tamanhos, na película de tinta, por maior sensibilidade à humidade, no entanto, com o tempo de secagem, evaporaram sem deixar marcas visíveis. É possível que os resultados aqui obtidos se devam a incompatibilidades com os pigmentos adicionados e, para descartar essa hipótese, foram realizados testes de aceitação de cor.

Este teste fornece uma ideia da aceitação de três pastas pigmentadas em termos de aglomeração dos seus pigmentos, fenómeno visível através da alteração de cor, quando sujeitos a tensões de cisalhamento diferentes, simulando, por exemplo, a aplicação por trincha ou rolo. Os resultados dos ensaios são apresentados de seguida, na Figura 5.1.7e na Figura 5.1.8.

Os ensaios foram realizados com três pastas de pigmentos, duas especificamente para bases aquosas, DB.BE, de cor azul e DB.NO de cor preta, e uma para tintas de base solvente, SF.NH de cor preta.

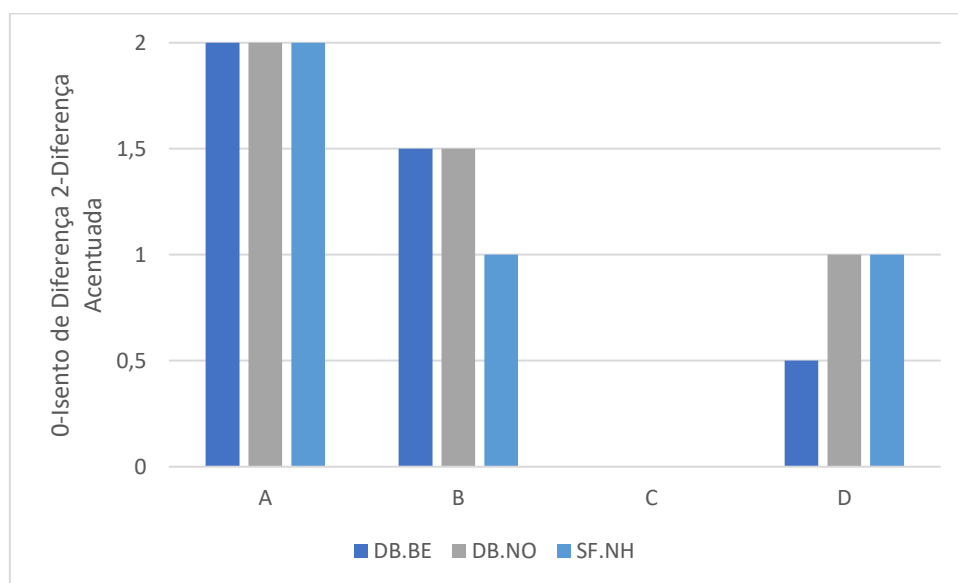


Figura 5.1.7 - Aceitação de Cor dos esmaltes brancos

O par C/C1 apresenta os resultados perfeitos, aceitando bastante bem os três tipos de pigmento testados, ou seja, não existem gradientes de cor após a aplicação do ensaio, conferindo-lhe versatilidade e indicando não existir defeitos a nível de dispersão dos pigmentos adicionados, bem como a existência de estabilizantes suficientes na base da do esmalte, impedindo a redistribuição dos aditivos na pasta de pigmentos.

O esmalte D1 aceitou bem o pigmento que lhe forneceu a cor verde, no entanto a tinta D mostrou desenvolvimento de incompatibilidades com as pastas, com consequente alteração de cor.

Contudo, deve-se referir que estes resultados não indicam que os esmaltes analisados não são passíveis de aceitar pastas pigmentadas, uma vez que estes, possivelmente, se encontram preparados para tal. Apenas traduz que as pastas empregues para o teste podem não ser as mais adequadas para os produtos de mercado testados.

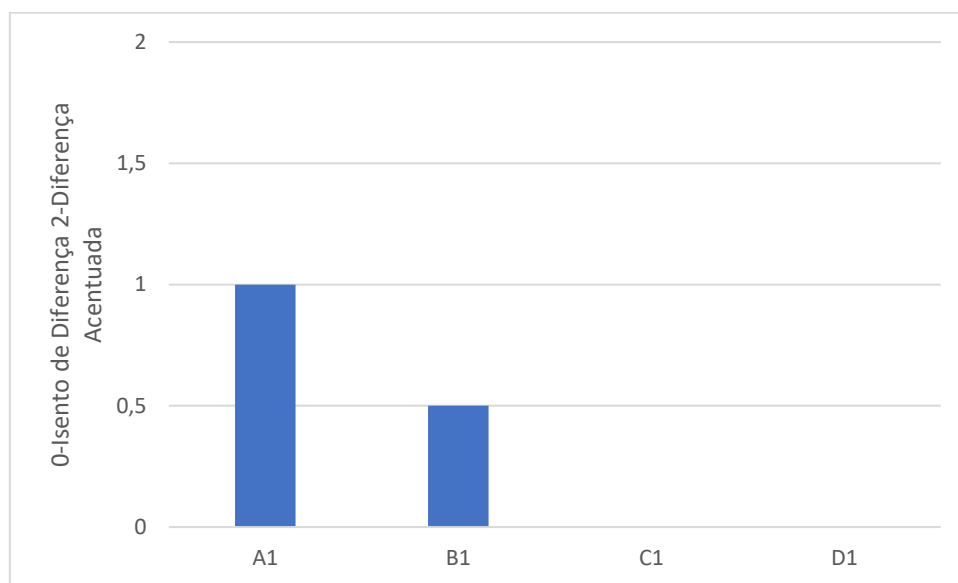


Figura 5.1.8 – Aceitação de cor dos esmaltes verdes

É frequente a aplicação de um revestimento sobre outro já existente, nomeadamente quando este já se encontra em elevado estado de deterioração, por isso, um revestimento de alto desempenho tem de ser passível de ser aplicado sobre outro já existente com elevada aderência.

No caso particular desta família de tintas, é também importante avaliar o seu comportamento em condições húmidas, pois poderão ser aplicados em ambientes sujeitos a elevado teor de humidade, como por exemplo casas-de-banho e cozinhas. Estes ensaios são realizados em diferentes substratos, na medida em que são produtos apropriados para multi-superfícies. Geralmente podem ser aplicados sobre azulejo, metal, madeira e o seu nível de aderência está diretamente relacionado com as diferentes forças coesivas na sua interface, e, por conseguinte, serão estabelecidas interações distintas com o esmalte. Na Figura 5.1.9 e na Figura 5.1.10, apresentam-se os resultados do ensaio de aderência em seco dos esmaltes brancos.

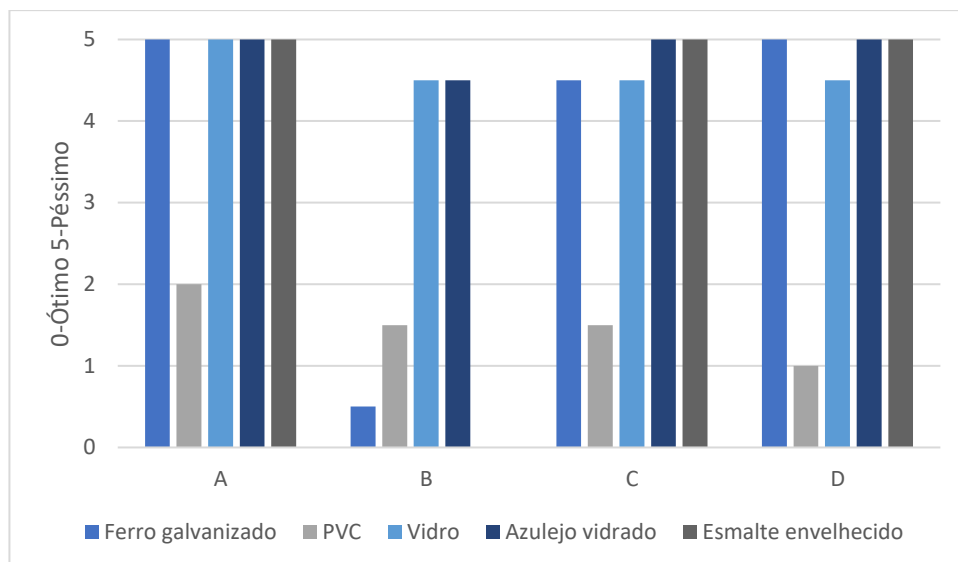


Figura 5.1.9 – Aderência em seco dos esmaltes brancos com 1 dia de secagem

Esta análise efetua-se com dois tempos de secagem diferentes, com o objetivo de observar o desempenho do revestimento em fases diferentes de formação de filme, de forma a verificar-se, se a sua consolidação melhora a aderência ao substrato. A análise dos resultados indica que com tempo de secagem superior, a aderência piora, algo contraditório com o esperado, visto que com maior tempo de secagem, existe a formação de um filme mais coeso, com menor percentagem de humidade que não enfraquece as ligações com o substrato.

O esmalte B apresenta os melhores resultados, particularmente quando o substrato é esmalte envelhecido, na medida em que possivelmente foi formulado com um ligante com tecnologia diferente das restantes, com particular apetência para este substrato.

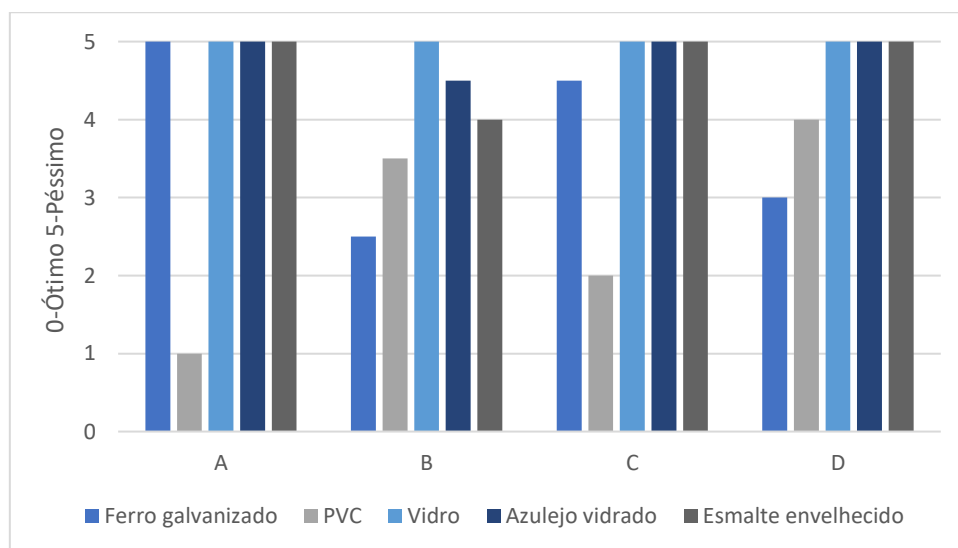


Figura 5.1.10 – Aderência em seco dos esmaltes brancos com 7 dias de secagem

Os resultados do teste em húmido, Figura 5.1.11 e Figura 5.1.12, têm como objetivo simular a aderência em húmido, a fim de se avaliar o impacto da presença de moléculas de H₂O nas forças coesivas entre o substrato e o revestimento. De uma maneira global, os resultados apresentam-se inferiores aos anteriores, facto justificado pelo enfraquecimento das ligações coesivas entre o substrato e o revestimento devido à humidade retida na interface substrato/revestimento.

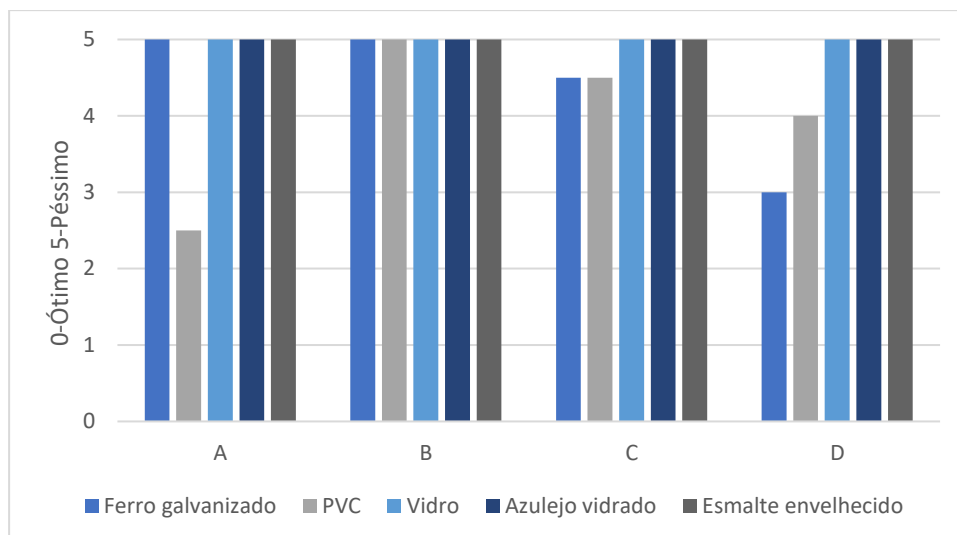


Figura 5.1.11 – Aderência em húmido dos esmaltes brancos com 1 dia de secagem

O tempo de secagem de 7 dias mostra uma melhoria ligeiramente superior quando comparado com o teste em seco, particularmente na amostra B sobre o substrato esmalte envelhecido. Indicando que a maior consolidação do seu filme se traduz numa maior força coesiva neste substrato.

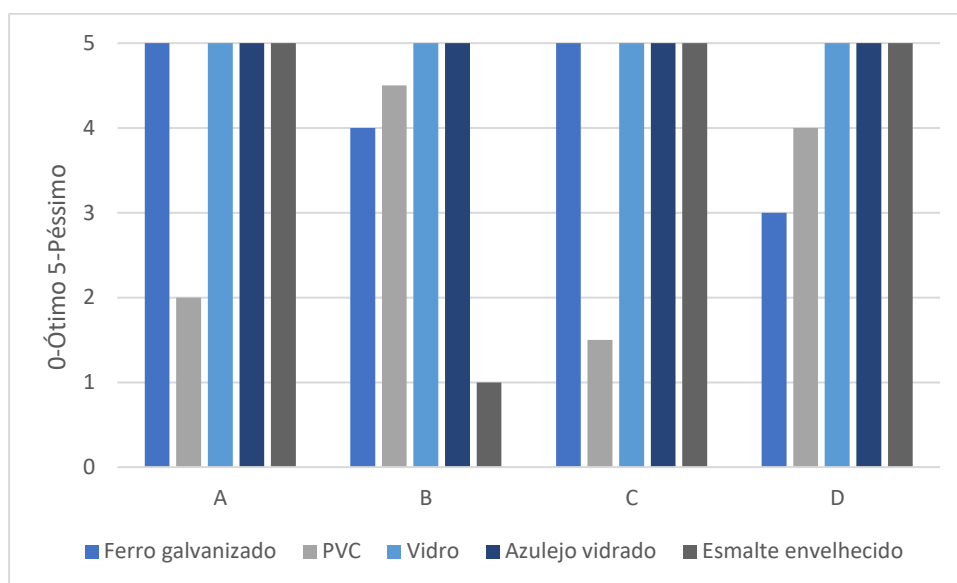


Figura 5.1.12 – Aderência em húmidos dos esmaltes brancos com 7 dias de secagem

O mesmo teste foi efetuado para os esmaltes verdes e os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.1.13 e Figura 5.1.14, apresentando-se primeiramente os resultados do ensaio em seco.

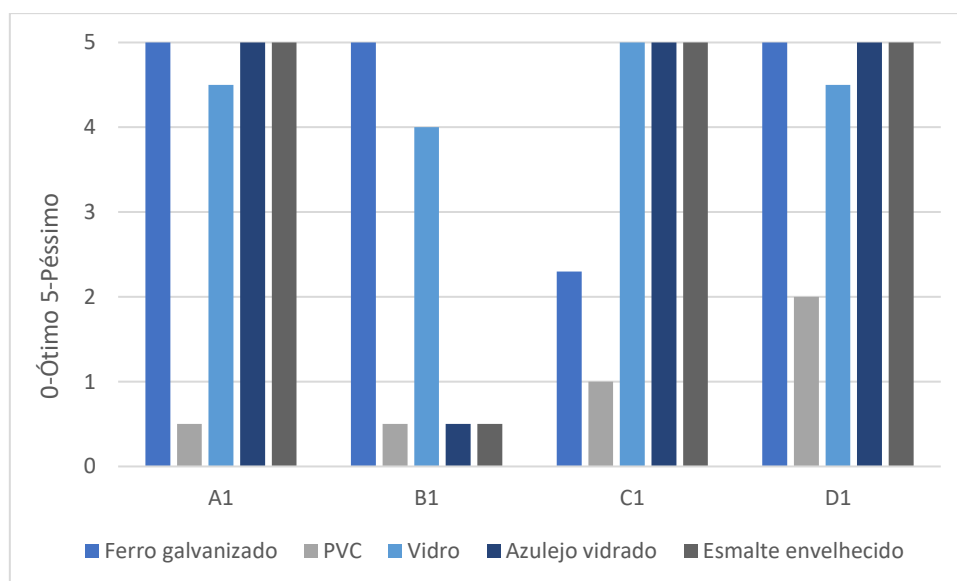


Figura 5.1.13 – Aderência em seco dos esmaltes verdes com 1 dia de secagem

De uma maneira geral, os resultados apontam para uma diminuição na aderência comparativamente aos esmaltes brancos. Também se pode afirmar que o tempo de secagem aqui não origina um desempenho superior, tendo inclusive efeitos negativos, algo contraditório com o esperado. Na medida em que quanto maior o tempo de secagem, maior será evaporação da água e dos coalescentes empregues, formando um filme coeso e fechado.

Tal como o seu corresponde em branco B, o esmalte B1, apresenta uma maior afinidade para o substrato esmalte envelhecido que as restantes amostras. Observa-se ainda que o tempo de secagem de 7 dias trouxe melhorias significativas ao desempenho do esmalte sobre o substrato metal, obtendo-se o melhor nível de aderência para este.

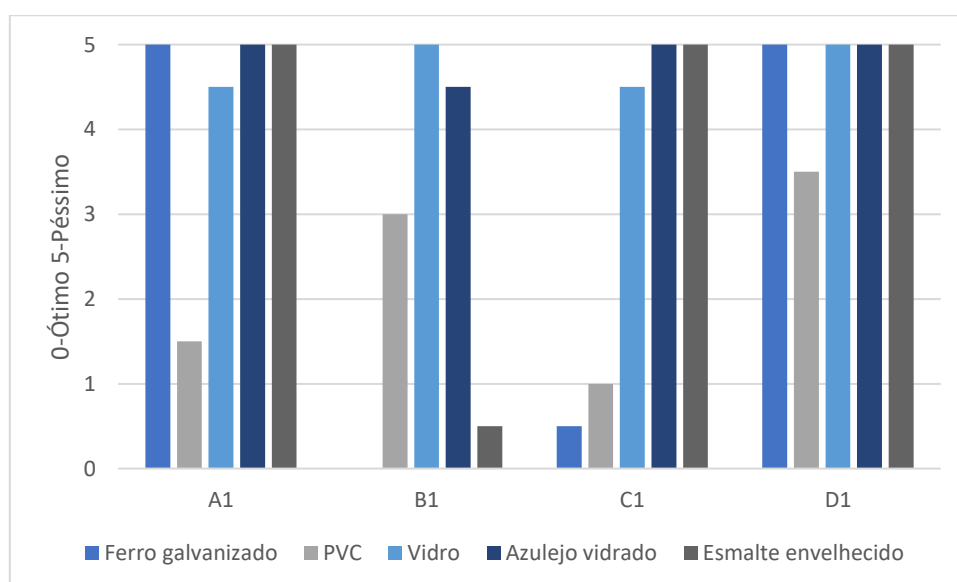


Figura 5.1.14 – Aderência em seco dos esmaltes verdes com 7 dias de secagem

Tal como nos esmaltes brancos, os resultados de aderência em húmido mostram uma diminuição nas forças de coesão entre substrato e ligante. Os resultados encontram-se na Figura 5.1.15 e Figura 5.1.16.

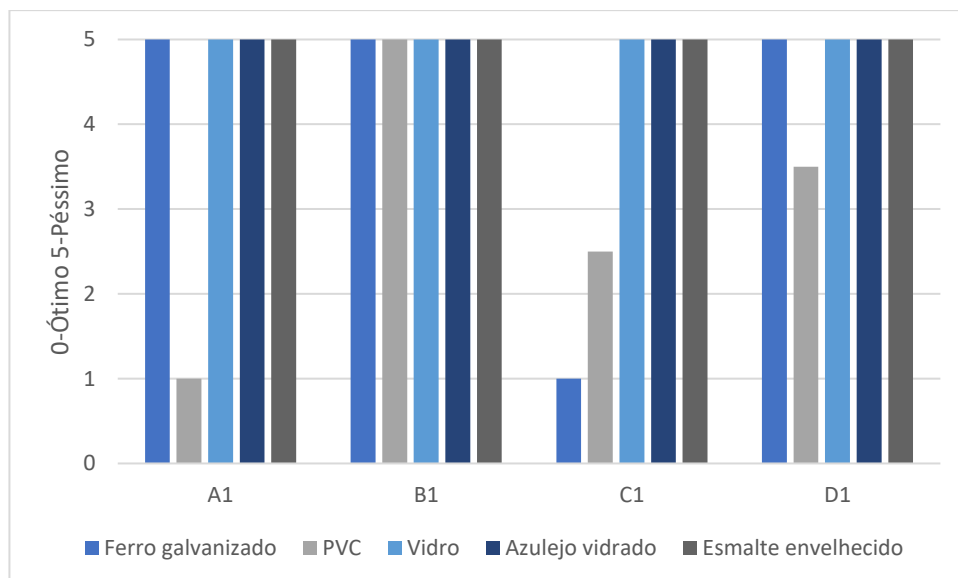


Figura 5.1.15 – Aderência em húmido dos esmaltes verdes com 1 dia de secagem

O par B/B1 apresenta uma afinidade particular para o esmalte envelhecido, sendo o que apresenta a melhor evolução de desempenho com o tempo de secagem, indicando que este revestimento poderá ter como possível aplicação, renovação de móveis antigos pintados com tintas de base solvente.

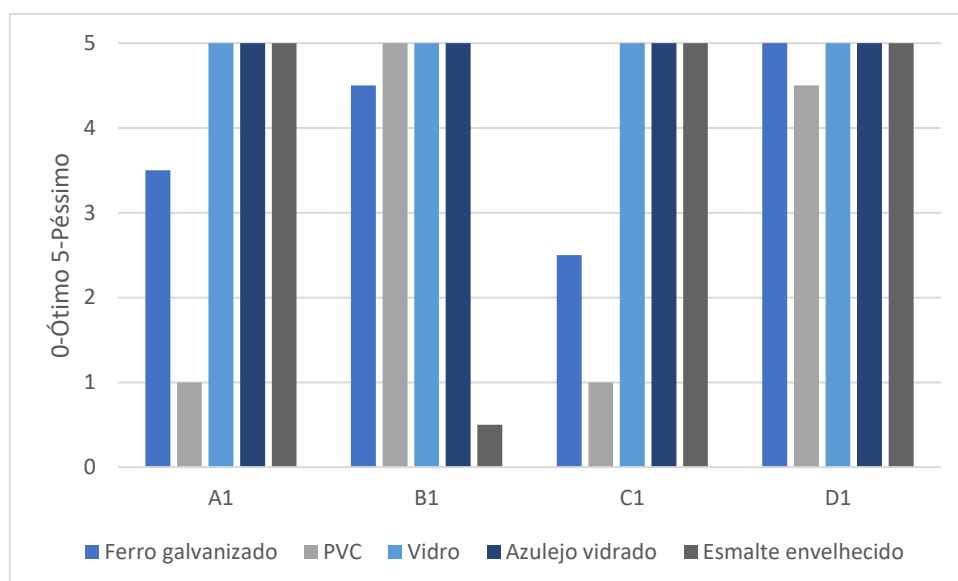


Figura 5.1.16 – Aderência em húmido dos esmaltes verdes com 7 dias de secagem

Para além de conferir dureza, o ligante deve ser elástico, isto é, deve acompanhar as movimentações do substrato, particularmente da madeira, que por absorção de humidade, aumenta de volume, esta dicotomia deve ser balanceada pelas contribuições fornecidas pelos vários tipos de monómeros. Para isso, foram estudadas as propriedades elastoméricas dos revestimentos em causa, com os valores na Tabela 5.1.5 e na Tabela 5.1.6.

Tabela 5.1.7 – Propriedades Elastoméricas dos esmaltes brancos

Característica	A	B	C	D
Alongamento à rutura (%)	498	159	142	245
Resistência à tração (N/mm²)	4,37	3,96	1,75	4,12
Espessura filme seco (μm)	86	66	126	145

O alongamento e a resistência à tração são propriedades com comportamentos inversos, por isso, é natural que um revestimento que possua menos elasticidade tenha valores superiores de resistência à tração. No caso dos esmaltes brancos, estes são de um modo geral, menos elásticos que os seus correspondentes de cor.

Tabela 5.1.8 – Propriedades elastoméricas dos esmaltes verdes

Característica	A1	B1	C1	D1
Alongamento à rutura (%)	613	188	418	296
Resistência à tração (N/mm²)	1,54	1,42	1,15	2,19
Espessura filme seco (μm)	62	83	113	124

Se a avaliação do desempenho de um esmalte dependesse apenas da dureza e da plasticidade dir-se-ia que a tinta C1 era o melhor compromisso. Na medida em que este confere resistência ao impacto, por exemplo, caso se pintasse uma estante de madeira utilizada para guardar livros, não ficando marcada pelas idênticas deste. Bem como, confere elasticidade suficiente, caso no Inverno esta absorvesse humidade e posteriormente conseguiria voltar ao tamanho original quando se desse a evaporação da água, com a subida de temperatura.

Para revestimentos de alto desempenho, uma condição essencial é a resistência ao empilhamento, isto é, o seu nível de pegajosidade entre superfícies com o mesmo revestimento, visto que pode impedir o seu correto funcionamento, quando, por exemplo, aplicado a uma janela e à sua respetiva aduela, pode impedir a sua abertura. Este conceito pode ser interpretado como a facilidade com que dois materiais revestidos se colam entre si, sendo que quanto maior for a força necessária para os separar, maior será a pegajosidade que possuem. A Tabela 5.1.9 e Tabela 5.1.10 mostram os resultados desses ensaios.

Tabela 5.1.9 – Resistência ao empilhamento dos esmaltes brancos

Empilhamento (blocking) (g/cm ²)	A	B	C	D
1 kg/1h	167	67	0	23

O par A/A1 apresenta o valor mais alto de empilhamento, possivelmente por ter a maior contribuição de ligante, no entanto este valor é aceitável, encontrando-se de acordo com a norma. Contudo, é possível que a justificação para o valor superior de pegajosidade se encontre nos aditivos, isto é, este esmalte pode conter menos quantidade de agentes *anti-blocking*, que as restantes amostras.

Uma possibilidade para os valores C/C1 e D/D1 pode estar relacionada com o tipo de morfologia do copolímero utilizado como ligante. Na indústria dos revestimentos decorativos é comum recorrer a ligantes formulados com tecnologias desenvolvidas para originar produtos com menor pegajosidade e simultaneamente, baixa TMFF. Por exemplo, uma estrutura do tipo *core-shell*, com uma fase à base de um copolímero macio, com baixa T_g, que confere propriedades como elasticidade, e uma segunda fase, um polímero rígido de elevada T_g, conferido dureza e resistência ao empilhamento.

Tabela 5.1.10 – Resistência ao empilhamento dos esmaltes verdes

Empilhamento (blocking) (g/cm ²)	A1	B1	C1	D1
1 kg/1 h	299	72	10	32

Por fim, dada a possível utilização para pintura em ambientes de exterior, como para portas de madeira ou quicá portões de metal, tem de se avaliar o seu comportamento sujeito à intempérie e examinar se os revestimentos apresentam um comportamento aceitável. Para tal, todos os revestimentos foram sujeitos a um envelhecimento acelerado, isto é, durante 628h passaram por ciclos de exposição à radiação UV, bem como, a ciclos de condensação. Avaliando-se, no final do ensaio, parâmetros como a alteração de brilho, mudança de cor e surgimento de defeitos na cobertura.

Quando um cliente compra uma tinta de alto brilho, a intenção é que se mantenha pelo máximo de tempo possível, por isso é crucial analisar a sua evolução quando exposto à radiação solar, por exemplo. Verifica-se, na Figura 5.1.17, que o brilho a 20° é o mais afetado, uma vez que é o que oferece melhor diferenciação para tintas de alto brilho. Os esmaltes C e D apresentam a melhor retenção de brilho, confirmando-se esta tendência quando se avalia os valores de brilho, no ângulo de 60°, apresentando um brilho superior a 60.

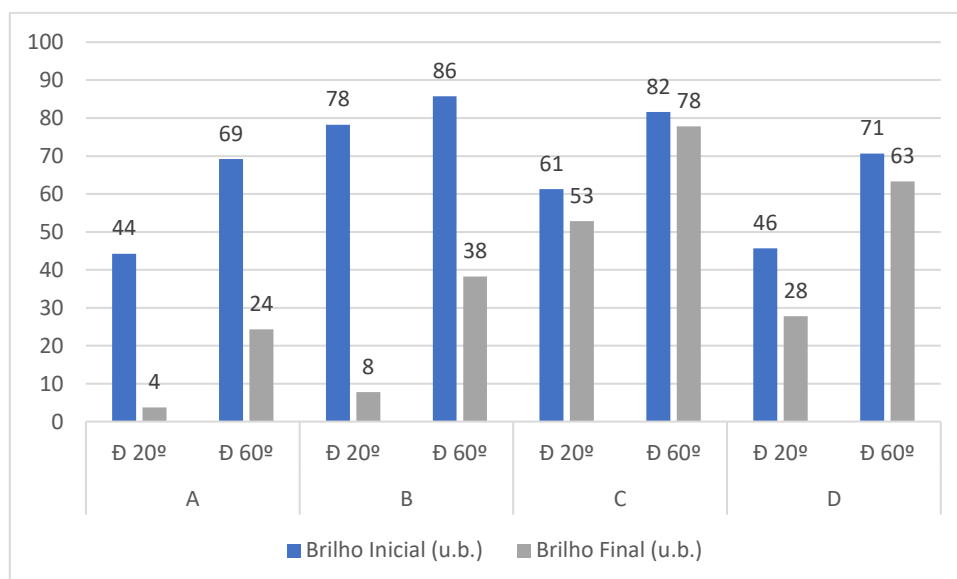


Figura 5.1.17 – Variação de Brilho Especular com o Envelhecimento Artificial dos esmaltes Brancos

Os esmaltes verdes exibem resultados superiores em termos de retenção de brilho, particularmente no ângulo de 20° quando comparados com os brancos. Esperar-se-ia o oposto, visto que esmaltes brancos possuem na sua composição, dióxido de titânio, pigmento com propriedades que contribuem para a retenção de brilho dos revestimentos. Destaca-se o desempenho do par C/C1, mantendo de forma consistente os seus níveis de brilho. Os resultados do ensaio para os esmaltes verdes, encontram-se na Figura 5.1.18.

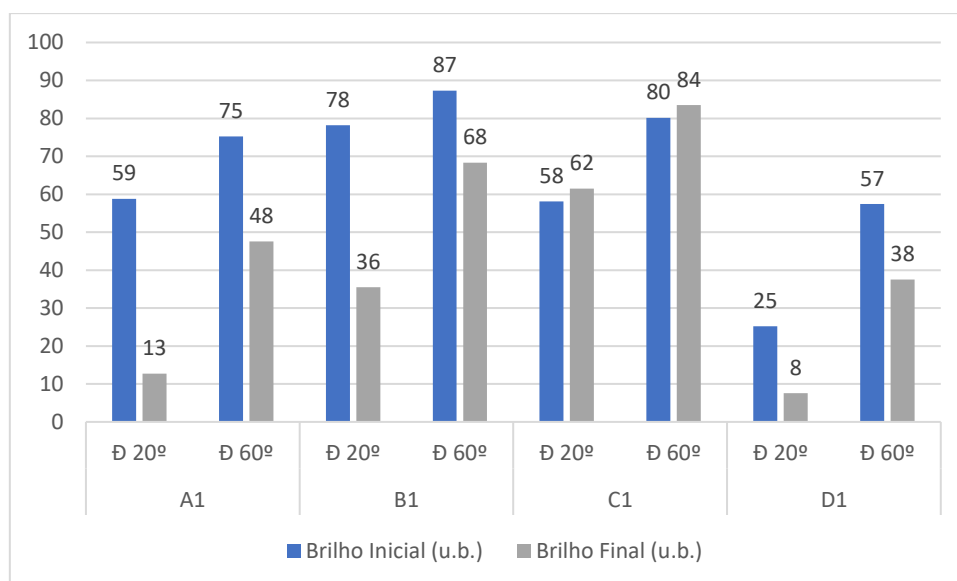


Figura 5.1.18 – Variação de Brilho Especular com o Envelhecimento Artificial dos esmaltes verdes

Nos esmaltes C e D, não surgiram defeitos que alterassem o brilho, mantendo-se uma maior integridade do revestimento, sendo que o esmalte C apresenta uma excelente resistência ao envelhecimento artificial.

A Tabela 5.1.11 mostra que de um modo geral nenhum esmalte branco amareleceu com a exposição solar, no entanto todas sofreram uma alteração global de cor, tendo C obtido a menor variação.

Tabela 5.1.11 – Características após Envelhecimento Artificial dos esmaltes brancos

Característica	A	B	C	D
Amarelecimento/Variação cor (u.a.)				
Δb	-0,08	-1,23	-0,76	0,01
ΔE	2,01	3,3	1,19	1,97
Defeito⁹				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	4	0	0	0
Esboço de crateras	0	3	0	0
Gizamento	0	0,5	0	0
Manchamento	0	0	0	0
Empolamento	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0

O esmalte B, formulado com um possivelmente com uma tecnologia diferente da utilizada na preparação dos ligantes dos restantes esmaltes, tem tendência a ganhar um tom amarelo na ausência de luz. No entanto com a exposição solar o efeito é oposto, isto é, observa-se uma evolução da cor para um tom lentamente mais branco, como se pode verificar através do valor de Δb , superior ao dos restantes esmaltes, bem como a sua variação global de cor.

Na Tabela 5.1.12., observa-se que globalmente, o envelhecimento dos esmaltes coloridos é mais severo que nas suas correspondentes brancas, na medida em que o dióxido de titânio confere propriedades que aumentam a resistência à intempérie, bem como resistência ao gizamento e

⁹ o-Ótimo, 5-Péssimo

diminuição de alteração de cor. No entanto, salienta-se o desempenho excecional dos esmaltes C/C1 apresentando resultados bastante satisfatórios, nas propriedades de envelhecimento analisadas.

Tabela 5.1.12 – Características após Envelhecimento Artificial dos esmaltes verdes

Característica	A1	B1	C1	D1
Amarelecimento/Variação cor (u.a.)				
Δb	-0,57	-1,67	-0,62	-3,15
ΔE	1,49	4,91	0,66	6,86
Defeito¹⁰				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	4,5	0	0	0
Esboço de crateras	0	3	0	0
Gizamento	0,5	1,5	0	1,5
Manchamento	0	0	0	4
Empolamento	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0

5.2 Tintas Acetinadas

Outro grupo de tintas bastante relevante na área de renovação são as tintas acetinadas. Desta forma, foram caracterizadas quatro tintas de mercado, E, F, G, H, cuja análise, analogamente aos esmaltes, se iniciou com as propriedades tal qual do produto que se referem a propriedades da tinta como se apresentam na lata, Tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1 – Características tal qual das tintas acetinadas

Caraterística	E	F	G	H
Resíduo Sólido (%)	44,7	56,4	56,6	52,8
Viscosidade ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,0	2,2	1,3	1,1
Viscosidade Stormer a 23°C (KU)	98	112	112	110
Viscosidade Brookfield a 23°C (mPa.s)	4700	26000	12500	20500
pH	7,7	7,0	7,4	7,5
Densidade a 23°C	1,230	1,343	1,362	1,303

À primeira vista, é de comentar o valor de resíduo sólido da tinta E, bastante inferior ao das restantes, indicam que mais de 50 % da composição da tinta eram compostos voláteis, nomeadamente água, solvente principal, e, possivelmente, co-solventes, com o objetivo de ajudar a filmificação, baixando o valor de temperatura necessário para tal ocorrer. De uma forma geral, a tinta F apresenta valores superiores nos tipos de viscosidade analisados. Na Figura 5.2.1, apresentam-se os resultados das amostras no que diz respeito ao seu teor de orgânicos, sólidos e carbonatos.

¹⁰ 0-Ótimo, 5-Péssimo

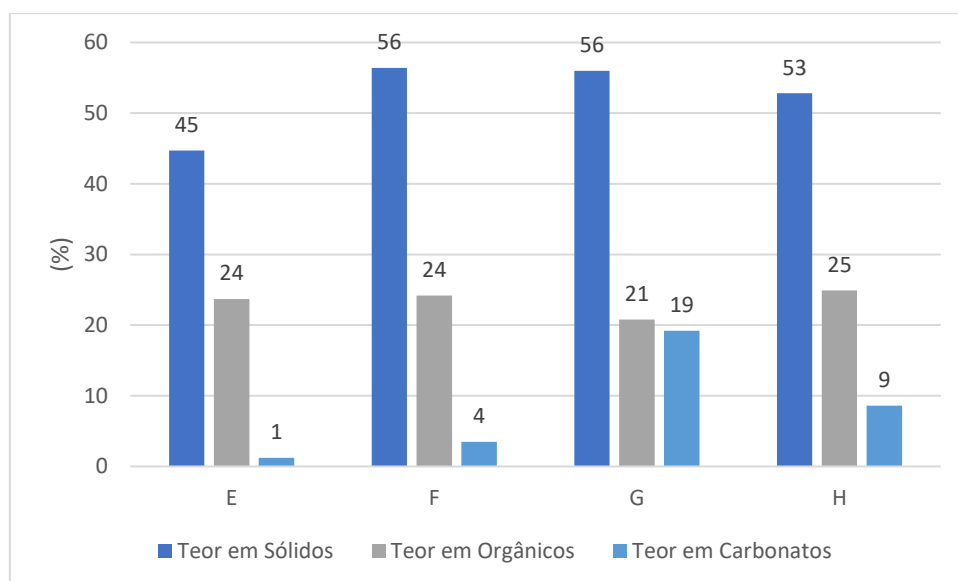


Figura 5.2.1 -Composição das tintas acetinadas brancas

É importante salientar que os valores aqui apresentados de ligantes correspondem a uma extrapolação para uma amostra com um teor de 100% de sólidos. No entanto, tal não se encontra de acordo com a realidade, para isso e a fim de avaliar se a percentagem de polímero se encontra dentro dos valores limites utiliza-se um valor arbitrário de resíduo sólido de ligante de 50%, que implica multiplicar o resultado obtido por 2. Posto isto, observa-se que o teor de em ligante das amostras analisadas, tem os valores expectáveis, entre 40% a 55% de ligante.

Verifica-se que o valor de orgânicos, isto é, do ligante, é muito semelhante entre todas as amostras, sendo a diferença mais significativa ao nível do carbonato de cálcio (carga), que poderá ter impacto em termos de opacidade e níveis colorimétricos. Comparando ainda o valor das cargas com a densidade, a amostra G, com maior percentagem destas, tem o valor mais alto de densidade, porém, por estimativa, observa-se que tem a menor quantidade de TiO_2 , podendo querer indicar a presença de outras cargas que não da família dos carbonatos (método da calcinação).

Quanto às propriedades do produto geral, começar-se-á por apresentar as propriedades gerais que estão exemplificadas na Tabela 5.2.2.

Todas as tintas permitem uma boa aplicabilidade, em concordância com os valores da viscosidade ICI resultados dentro do esperado para este tipo de tintas, não surgindo problemas aquando da aplicação da mesma, permitindo a utilizadores menos experientes a sua aplicação. Em termos de nivelamento, a tinta H apresenta um comportamento excepcional, apesar de ter o segundo maior valor de Brookfield, no entanto beneficia da maior quantidade de ligante e e combinação de aditivos reológicos que conferem um bom fluxo de tinta.

Em termos de cor, a tinta E apresenta um maior valor de L, o que se poderá dever à quase inexistência de carbonatos de cálcio, existindo em grande maioria apenas dióxido de titânio que possui um índice de refração superior. De resto, todos os valores são muito próximos e consistentes com o que se pretende de uma tinta branca.

Os valores obtidos de brilho especular, propriedade relevante, também, neste tipo de tintas, estão todos dentro dos limites globais especificados anteriormente. Todavia, observa-se facilmente que, em todos os ângulos, a tinta E apresenta brilho superior, justificável pela pouca quantidade de cargas, quase equiparável à quantidade presente num esmalte, no entanto o brilho é inferior a essa classe. Tal resultado pode dever-se à possível utilização de agentes mateantes, ou seja, aditivos com a capacidade de reduzir o brilho para níveis desejados.

Tabela 5.2.2 – Propriedades Gerais da aplicação das tintas acetinadas

Caraterística	E	F	G	H
Aplicabilidade¹¹	B	B	B	B
Aspeto da Aplicação¹²				
Fissuração	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0
Cobertura	1	0	0	0,5
Relevo	0	0	0	0
Lacagem¹³	1	2,5	0,5	0
Parâmetros CIELab				
L	98,14	95,95	96,44	97,54
a	-0,85	-0,58	-0,97	-0,87
b	1,29	2,19	2,3	1,77
Brilho (u.b.)				
Đ 20º	3,9	1,8	3,5	3,1
Đ 60º	22,7	3,8	13,9	15,2
Đ 85º	57	26,3	23,4	40,8
Tensão de Película¹⁴	0	1	0	0

O método da tensão de película é efetuado com a finalidade avaliar se a formulação do revestimento analisado se encontra próxima do CPVc. Sendo este a quantidade mínima de ligante necessária para revestir as cargas e pigmentos, com a evaporação da água, existe um aumento de tensão superficial, com a maior quantidade de cargas e pigmentos, traduzindo-se no enrolamento da película. Apenas a tinta F, possui uma ligeira tensão de película.

Um aspeto muito importante transversal a qualquer tinta é o poder de cobertura que esta oferece, de forma a conferir opacidade consistentemente ao substrato sobre o qual é aplicada. Na Figura 5.2.2, apresentam-se os valores de razão de contraste e espessura de filme seco.

A tinta F apresenta tanto o maior valor de razão de contraste, bem como, a maior espessura seca. É possível estimar, aproximadamente, a quantidade deste pigmento tendo os valores da composição das tintas em resíduo sólido, teor de orgânicos e de carbonatos. O valor da sua contribuição é obtido pela subtração dos resultados de teor em orgânicos e carbonatos à percentagem de resíduo sólido. Assim, a tinta F apresenta um valor de ca. 29%, por oposição às restantes E, G e H, que possuem, sensivelmente, 20%, 16% e 19%, respetivamente. Todavia, é de notar que existe a possibilidade de também se considerarem cargas nesta estimativa. Apesar da amostra G, possuir maior quantidade de cargas, apresenta um menor valor de opacidade, na medida em que estas têm um menor índice de refração que o titânio. É possível ainda relacionar a maior quantidade deste pigmento, com o contraste oferecido pelo revestimento, algo de acordo com o expetável.

¹¹ B-Bom, R-Razoável, M-Mau

¹² 0-Ótimo, 5-Péssimo

¹³ 0-Ótimo 5-Péssimo

¹⁴ 0-Ótimo, 5-Péssimo

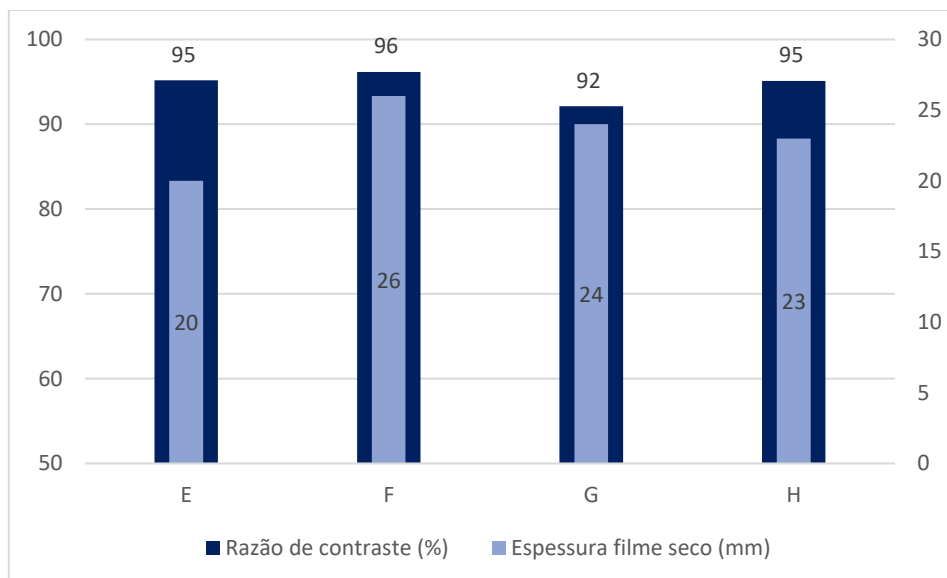


Figura 5.2.2 – Razão de contraste das tintas acetinadas

Uma vez que este tipo de tintas estará sujeito à humidade e condensação de água, é fundamental avaliar o impacto que estas produzem, dado que podem levar alterações estéticas visíveis no revestimento, cujos resultados se podem observar, na Figura 5.2.3.

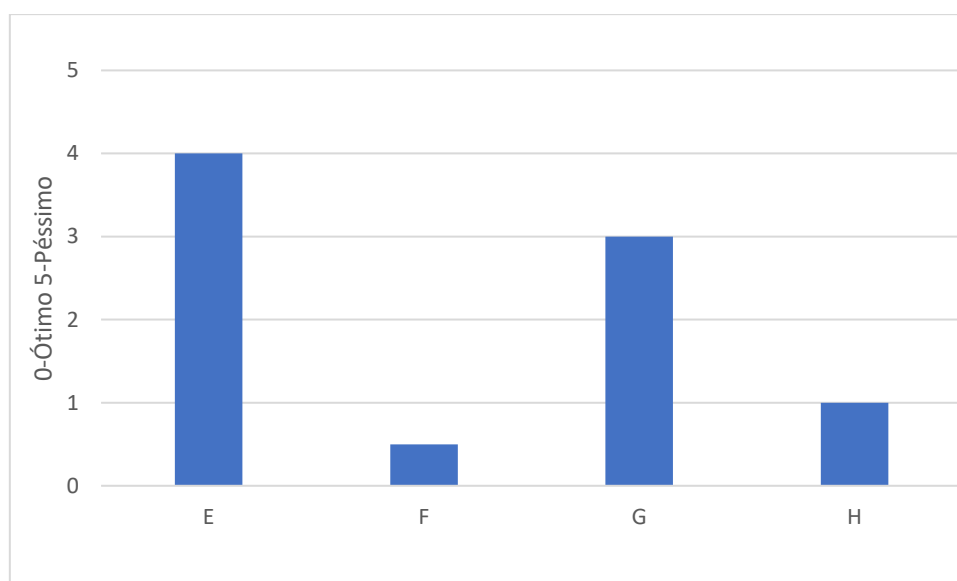


Figura 5.2.3 – Efeito baba de caracol nas tintas acetinadas

O teste baba de caracol executa-se adicionando uma pasta pigmentada à tinta. A tinta F apresenta o melhor desempenho do grupo, seguindo-se a tinta H. E e G podem conter na sua formulação maior quantidade de compostos hidrofílicos, que, quando sujeitos a humidade são arrastados para a superfície, originando o fenómeno aqui avaliado.

Como anteriormente explicado, o teste de aceitação de cor consiste na adição de três pastas pigmentadas às tintas brancas, de forma a observar o seu comportamento, nomeadamente, eventual alteração de cor, presente na Figura 5.2.4.

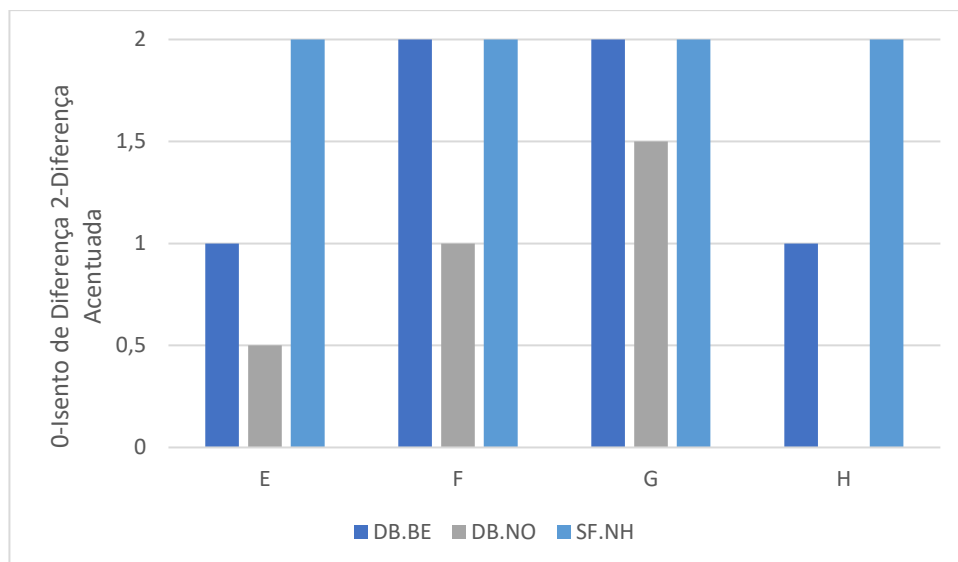


Figura 5.2.4 – Aceitação de cor das tintas acetinadas

Uma tinta pode ser aplicada no mesmo substrato de maneiras diferentes, a área maior será aplicada por rolo, enquanto que os cantos e falhas serão pintados por trincha, por exemplo, isto traduz-se em duas tensões de corte diferentes, poderão dar azo a alterações de cor.

Quando foi adicionada a pasta pigmentada DB.NO, o produto de mercado com o melhor desempenho do grupo foi a tinta H. Nos restantes ensaios, verificou-se alteração de cor entre a cor do filme e a cor espalhada, denotando uma menor aceitação de cor nos produtos analisados. De referir que houve incompatibilidade global com os pigmentos adicionados, originando gelificação das tintas testadas.

De seguida, avaliou-se a aderência a vários sistemas, uma vez que sendo o segundo grupo de tintas com maior quantidade de ligante é importante observar o seu comportamento, começando pelo teste em seco, com os resultados na Figura 5.2.5 na Figura 5.2.6.

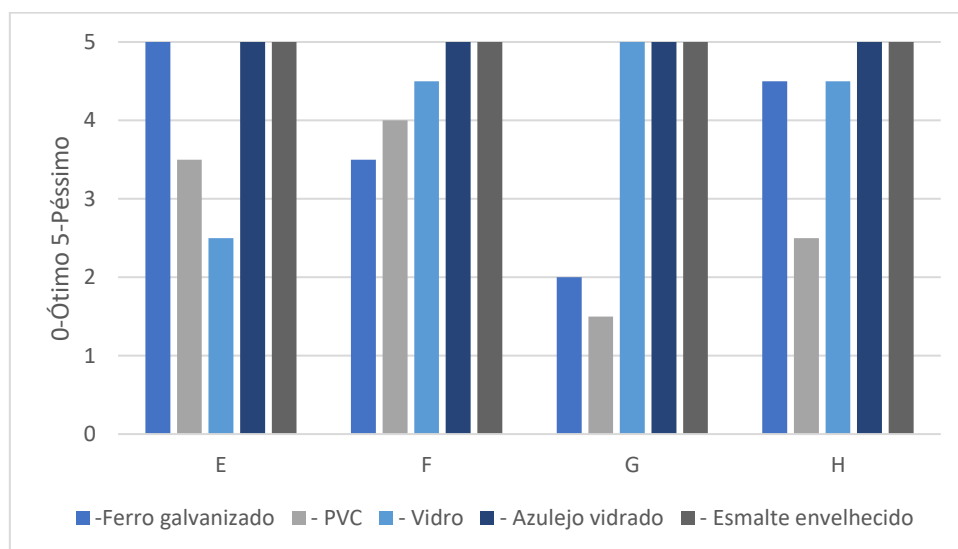


Figura 5.2.5 – Aderência em seco das tintas acetinadas com 1 dia de secagem

O comportamento de todas as amostras é semelhante nos substratos analisados, observando-se pouca diferença entre um dia de secagem e sete dias, onde seria de esperar uma melhoria devido à maior evaporação do solvente e maior tempo para formação de um filme coeso. De uma forma geral, apresentam melhor aderência quando o substrato é PVC devido à maior

porosidade deste em comparação com os restantes, permitindo uma maior ligação substrato-revestimento.

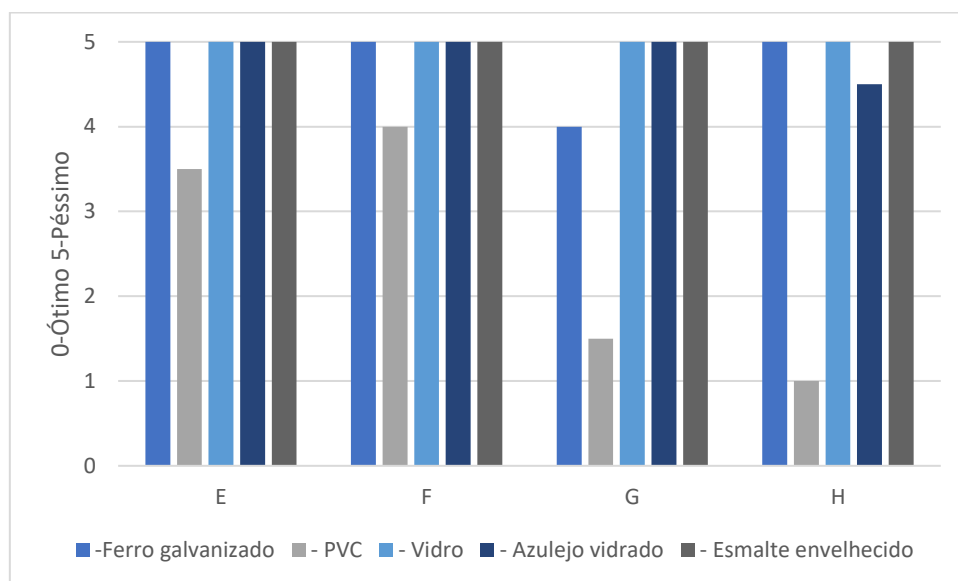


Figura 5.2.6 – Aderência em seco das tintas acetinadas com 7 dias de secagem

Na Figura 5.2.7 e na Figura 5.2.8, apresentam-se os resultados da aderência em húmido, um teste mais exigente, no entanto essencial a fim de verificar se o impacto da presença de água reduz drasticamente a força de aderência entre o revestimento e o substrato, dada a sua eventual aplicação em meios húmidos.

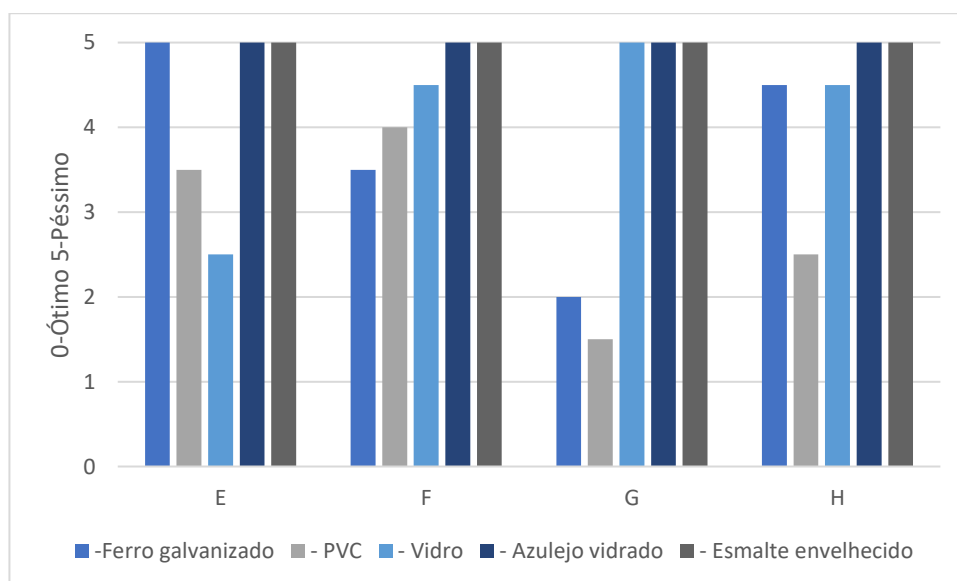


Figura 5.2.7 – Aderência em húmido das tintas acetinadas com 1 dia de secagem

Seria de esperar que os resultados piorassem visivelmente, uma vez que este teste é mais severo do que o anterior, no entanto, demonstra a resistência à água por parte do ligante, pela formação de um filme fechado e pouco poroso, algo que se pretende tendo em conta que são tintas de interior para ambientes húmidos. Estes testes servem também para demonstrar a possível transversalidade de substratos das tintas, isto é, para averiguar se é possível aplicá-la noutros substratos.

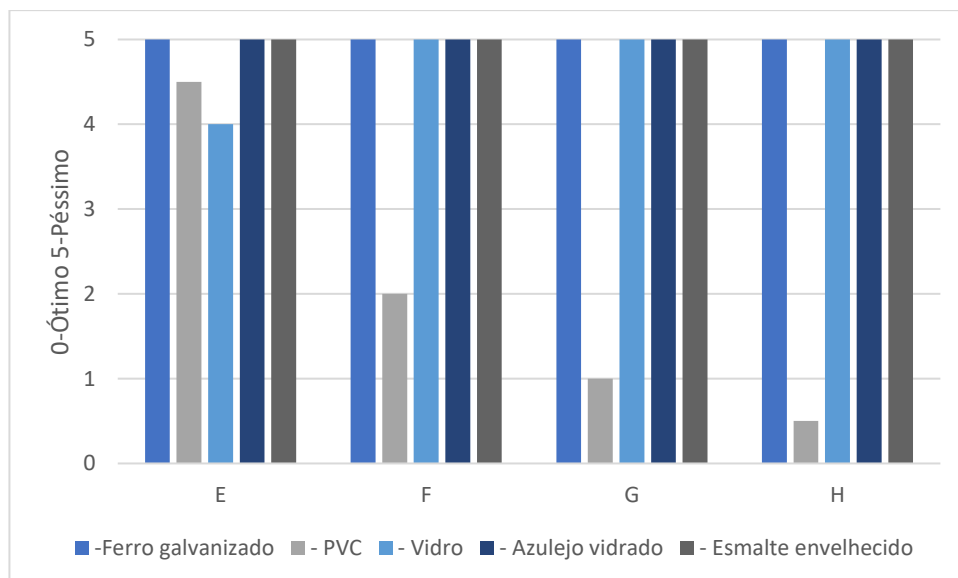


Figura 5.2.8 – Aderência em húmido das tintas acetinadas com 7 dias de secagem

Dada a elevada percentagem de ligante presente, é necessário avaliar a resistência ao empilhamento, isto é, o nível de “pegajosidade” que conferem ao substrato bem como a sua resistência à exposição a raios UV, apesar de esse não ser o principal intuito com que foram formuladas, é necessário saber a sua evolução quando expostas indiretamente, por exemplo através de uma janela, resultados presentes na Tabela 5.2.3.

Tabela 5.2.3 – Propriedades de superfície das tintas acetinadas

Caraterística	A	B	C	D
Resistência ao Empilhamento (g/cm ²) (1kg/h)	35	0	21	32
Exposição a Raios UV				
Δb (u.a.)	3,36	1,96	0,68	1,01
E (u.a.)	3,48	2,05	0,95	1,04

Todas as tintas apresentam resultados bastante satisfatórios, encontrando-se muitíssimo abaixo do valor de 300 g/cm² definido pela norma, salientando-se a inexistência de pegajosidade da tinta B.

Sendo tintas para aplicação em ambiente interior, a avaliação da exposição a raios UV não é fator determinante na formulação das mesmas, no entanto, é relevante ver o seu comportamento, uma vez que a sua aplicação em cozinhas, por exemplo, levar a essa mesma exposição por via de janelas. A tinta G é a que demonstra menos amarelecimento e variação global de cor, justificável pela maior quantidade de dióxido de titânio, na medida em que este absorve os raios UV protegendo o ligante da degradação.

5.3 Tintas Exteriores

Para a análise das tintas de exterior foram escolhidas quatro amostras do mercado, I, J, K, L, com as propriedades líquidas, na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 – Propriedades tal qual das tintas de exterior

Caraterística	I	J	K	L
Resíduo Sólido (%)	51,9	52,8	59,2	55,5
Viscosidade ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,0	0,9	1,4	1,3
Viscosidade Stormer a 23°C (KU)	107	119	111	100
Viscosidade Brookfield a 23°C (mPa.s)	8700	21750	20750	10500
pH	8,8	7,4	7,5	7,1
Densidade a 23°C	1,381	1,323	1,445	1,370
Massa volúmica seca (g/cm ³)	2,264	1,897	2,217	2,146

Como seria de esperar a densidades são superiores às tintas anteriores, como se pode ver na Figura 5.3.1, estas apresentam uma maior quantidade de carbonatos e pigmentos, a fim de lhes promover um filme mais poroso e respirável, para a sua aplicação em exterior. O teor de ligante de todas encontra-se dentro dos valores acima estabelecidos, fornecendo uma boa cobertura dos pigmentos. Somente o pH da primeira tinta se apresenta acima do valor padrão (>8).

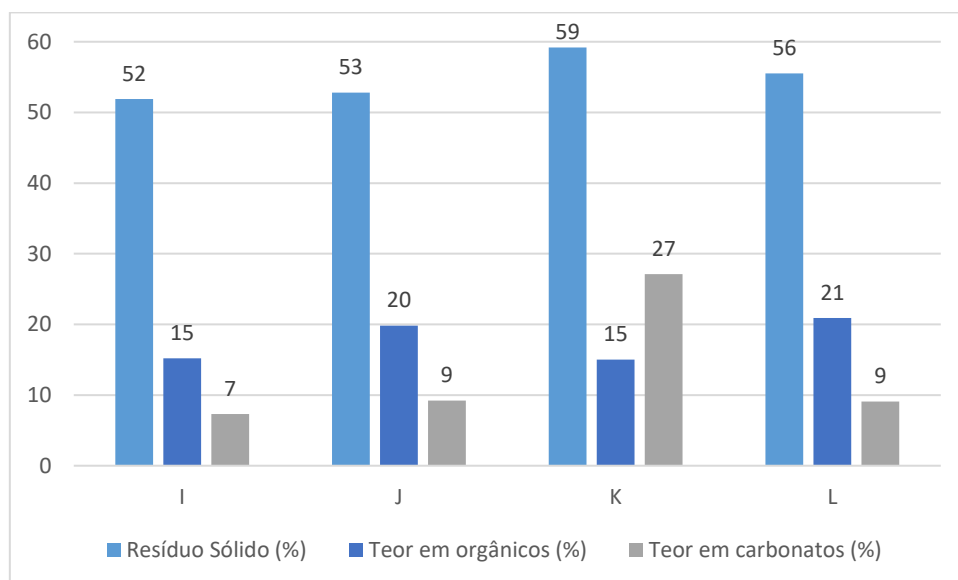


Figura 5.3.1 – Composição das tintas de exterior

As propriedades do produto aplicado coadunam-se com os resultados obtidos para as viscosidades, isto é, permitem boa aplicabilidade sem defeitos de maior, proporcionando uma boa cobertura. No entanto, apresentam um desempenho inferior em termos nivelamento, quando comparados com os tipos de tintas anteriores, algo expectável tendo em conta a menor quantidade de ligante. A amostra I consegue ocultar plenamente os defeitos de pintura, tendo o valor de Viscosidade Brookfield mais baixa.

Os resultados de tensão de película, visionados na Tabela 5.3.2, revelam que a tinta K se encontra próxima do CPVc, indiciando que o filme formado por esta amostra será, provavelmente, o mais poroso. Esta família de tintas exige um filme poroso, de forma a tornar o substrato onde é aplicada respirável, isto é, permeável ao vapor de água, no entanto, o nível de porosidade deve ser controlado, de forma a que a absorção de água seja reduzida ao máximo, uma vez que pode dar origem ao empolamento e destacamento do revestimento.

Como consequência do tipo de formulação, isto é, maior teor em cargas, é frequente analisar a apetência para fissuração a espessuras elevadas, isto é, as discontinuidades provocadas pela aplicação de camadas espessas um substrato. Observa-se que que todas as tintas de mercado

analisadas apresentam resistência ao defeito testado, podendo ser aplicadas, independentemente da espessura da camada, uma vez que a evaporação da água não irá criar tensões que originem fraturas. As tintas têm porosidade suficiente para a água das camadas mais profundas possa evaporar facilmente sem causar as tais fissuras.

Tabela 5.3.2 – Propriedades gerais da aplicação das tintas exteriores

Caraterística	I	J	K	L
Aplicabilidade¹⁵	B	B	B	B
Aspeto da Aplicação				
Fissuração	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	1
Cobertura	0	0	0	0
Lacagem¹⁶	0	1	2	2,5
Parâmetros CIELab				
L	96,43	96,52	97,04	97,40
a	-1,06	-0,88	-0,87	-0,97
b	0,77	1,47	1,21	1,52
Tensão de Película¹⁷	0,5	1	4	0
Mud-Cracking				
Espessura filme húmido (µm)	>2000	>2000	>2000	>2000
Espessura filme seco (µm)	>600	>600	>600	>600
Resistência à esfrega húmida (ciclos)				
Nº de ciclos	5000	5000	5000	5000
Desgaste ¹⁸	N	N	N	B
Resistência à esfrega húmida - Perda espessura (µm)				
Perda espessura (µm)	1	2	4	4
Classe	1	1	1	1

Todas as tintas deste estudo são consideradas como resistentes à esfrega húmida, isto é, no exterior resistiriam a chuvas intensas, após aplicação e secagem, e a fenómenos de erosão. A tinta L apresenta um ligeiro desgaste, todavia continuando a permitir a proteção eficaz do substrato. A massa volúmica apresentada anteriormente é calculada, a fim de obter a perda de espessura no teste resistência à esfrega húmida, apresentando valores semelhantes nas tintas I, K e L.

Relativamente aos parâmetros colorimétricos estes apresentam valores muito semelhantes, conseguindo oferecer um tom visualmente branco ao substrato. No entanto devem ser comparados com a opacidade e a espessura filme seco, apresentadas na Figura 5.3.2.

¹⁵ B-Bom, R-Razoável, M-Mau

¹⁶ O-Ótimo 5-Péssimo

¹⁷ O-Ótimo, 5-Péssimo

¹⁸ N-Nulo, B-Baixo, M-Médio, E-Elevado

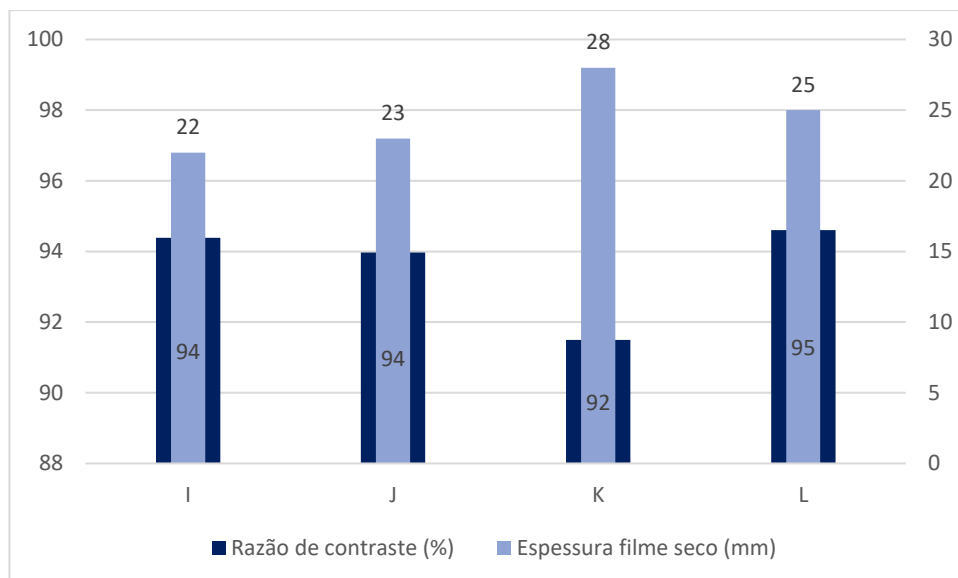


Figura 5.3.2 – Razão de Contraste das tintas de exterior

A tinta K apresenta a espessura de filme seco mais elevada, uma vez que possui o valor de compostos não voláteis mais elevado, assim como, quantidade superior de carbonatos. Contudo o maior teor de cargas não se reproduz na opacidade produzida, uma vez que estas possuem baixo índice de refração, em conjunto com a estimativa da contribuição de dióxido de titânio, aproximadamente 17%, comparativamente às restantes amostras, sensivelmente, 29 %, 24%, e 26%, para I, J e L, respetivamente. De uma forma geral, os resultados obtidos para as tintas I, J e L são bastante similares, facto de acordo com a sua composição apresentada anteriormente.

As tintas exteriores podem, eventualmente, aplicadas, no final do dia, seguindo-se naturalmente amplitudes térmicas que podem originar defeitos em diferentes zonas do substrato, para tal é necessário avaliar o efeito caracol, presente na Figura 5.3.3.

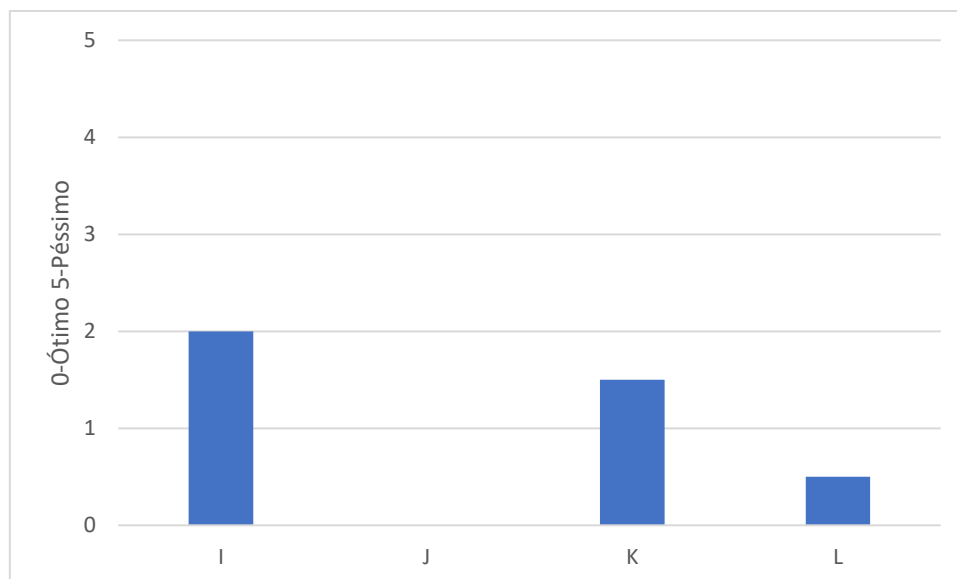


Figura 5.3.3 – Efeito baba de caracol nas tintas de exterior

A tinta J não apresenta nenhuma sensibilidade ao ensaio realizado, sendo que o seu filme aparenta ser o mais hidrofóbico, resistindo ao efeito aqui testado, bem como possui uma menor quantidade de aditivos hidrofílicos. A tinta K, visto ser a mais porosa, revela ser algo sensível ao fenómeno, no entanto os seus resultados são plenamente aceitáveis

De seguida, foi analisada a aceitação de cor deste grupo de tintas, com os resultados na Figura 5.3.4.

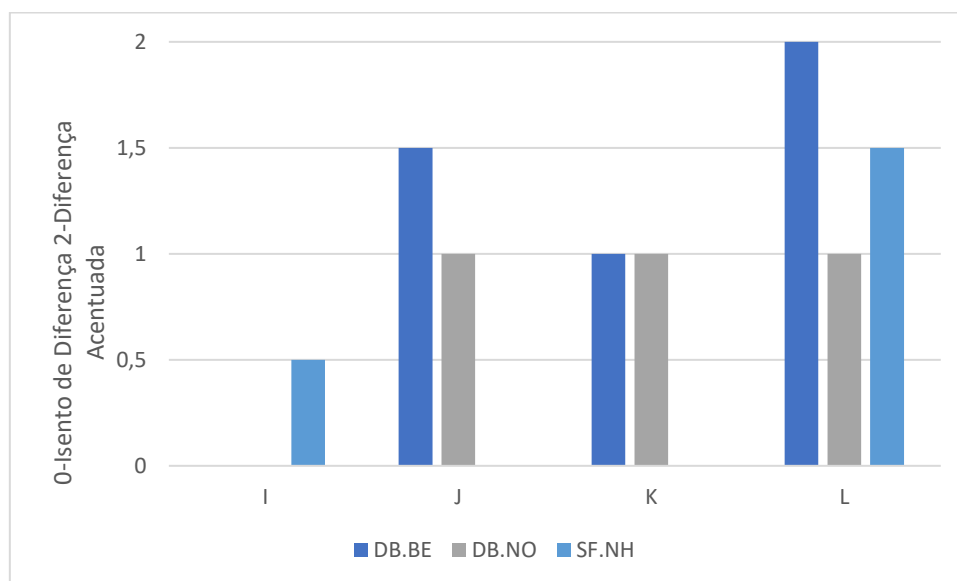


Figura 5.3.4 – Aceitação de cor das tintas de exterior

A tinta I apresenta o melhor nível de compatibilidade para as pastas pigmentadas do teste. De uma maneira geral, o desempenho das tintas analisadas é inferior com a pasta DB.BE.

Para tintas de exterior, a resistência à intempérie é um fator crítico, deste modo, é fundamental que o revestimento ofereça um elevado nível de proteção ao substrato, como por exemplo, resistência à “lavagem” quando, após a aplicação, poder começar a chover intensamente. A tinta espera-se resistente, após certo período de secagem, a essa eventualidade, e a fim de se avaliar o seu comportamento, foi realizado o teste de resistência à chuva. Este teste foi realizado com dois tempos de secagem, a fim de se comparar o seu impacto. A avaliação do resultado é dada em termos de absorvâncias, ou seja, quanto menor a resistência do revestimento ao fenómeno estudado, maior o seu eventual destacamento do substrato. A absorvância resultante traduz a concentração de revestimento destacada, ou seja, quanto mais elevado for o seu valor, menor a resistência do mesmo. Os resultados das absorvâncias, em conjunto com a temperatura mínima de filmificação, encontram-se na Tabela 5.3.3.

Tabela 5.3.3 – Resistência à chuva e temperatura mínima de formação de filme

Característica	I	J	K	L
Resistência à chuva				
Absorvância 45 min de secagem	3,8710	3,9502	3,7197	3,7741
Absorvância 60 min de secagem	0,0358	0,1757	0,2549	0,1218
Temp^a mínima de filmificação (°C)	0	0	0	0

Rapidamente se verifica que o aumento de 15 minutos ao tempo de secagem teve um impacto deveras significativo nos resultados obtidos, tendo em conta diferença de magnitude dos valores, depreendendo-se que estes são extremamente críticos para a formação de um filme coeso e resistente à lixiviação. Relativamente aos valores de TMFF estes encontram-se iguais. É possível que a variação das absorvâncias se deva à taxa de evaporação dos coalescentes empregues com o objetivo de auxiliar a formação de filme, ou seja, quanto mais rápido for a sua evaporação, possivelmente, mais rápida será a filmificação.

Na Figura 5.3.5, apresenta-se o resultado visual do teste, sendo possível ter uma melhor compreensão da dependência dos resultados com o tempo de secagem.



Figura 5.3.5 - Resistência à chuva com 45 min de secagem (esquerda) e com uma 1 hora de secagem (direita), I, J, K, L

É bastante perceptível como o aumento do tempo de secagem influenciou os resultados obtidos, sendo que com uma hora a quantidade de tinta destacada da Leneta, substrato do presente ensaio, foi muito inferior. Todavia, as tintas sofreram empolamento, devido à absorção de água nos poros formados, exceto a tinta I, resultado corroborando os resultados verificados no ensaio REH, onde foi a amostra que perdeu menos espessura. Este empolamento com a evaporação da água, desaparece, posteriormente, não deixando marcas no filme.

Uma tinta de exterior deve ser permeável ao vapor de água, de forma a este não condensar por baixo do substrato, conduzindo ao seu eventual destacamento, impedindo uma correta proteção do substrato sobre o qual for aplicado. Por conseguinte, esta é uma condição essencial que este tipo de tintas deve possuir, estando os valores do teste realizado, na Figura 5.3.6.

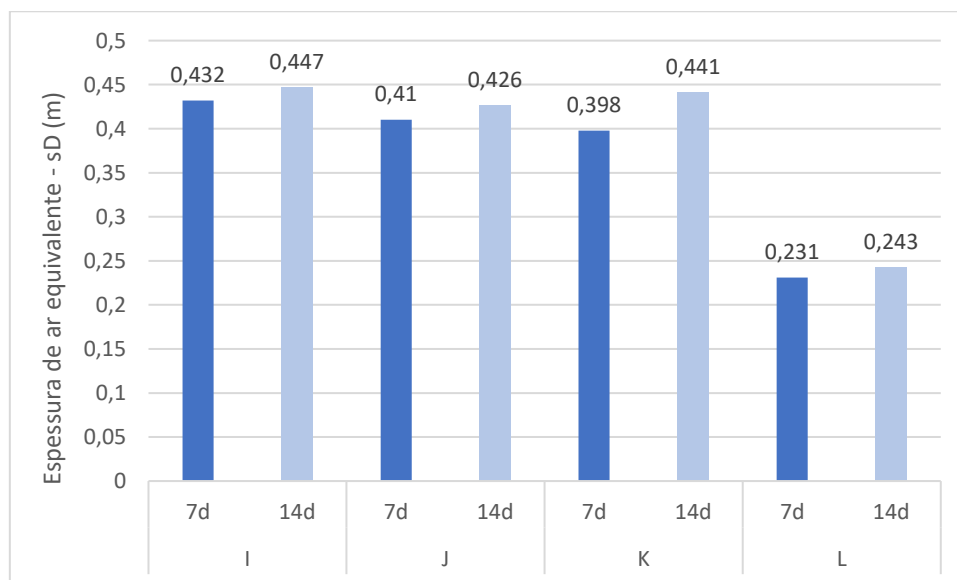


Figura 5.3.6 - Permeabilidade ao vapor de água das tintas de exterior

A equivalência deste ensaio é feita à difusão por uma parede de ar, que quanto mais elevada a sua espessura for, maior barreira à passagem do vapor de água será. Desta forma, é desejável que a espessura seja reduzida. Todas as tintas de mercado analisadas apresentam um valor de espessura superior após 14 dias, o que se deve à saturação dos poros do revestimento, impedindo uma menor circulação do vapor.

Destaca-se o desempenho superior da tinta L, comparativamente aos seus pares, exibindo valores bastante inferiores. Todavia, todas as amostras, dado os seus valores de S_D entre 0,14 e 1,4, enquadram-se na classe Média (V_2) de acordo com a norma NP EN 1062-1.

De forma a caracterizar os produtos de mercado, no que respeita ao nível de absorção de água, foi realizado um ensaio de absorção cíclica de água. Para tal, variou-se a quantidade de dias de absorção com posterior secagem e observação da perda de peso inerente, os resultados encontram-se na Figura 5.3.7.

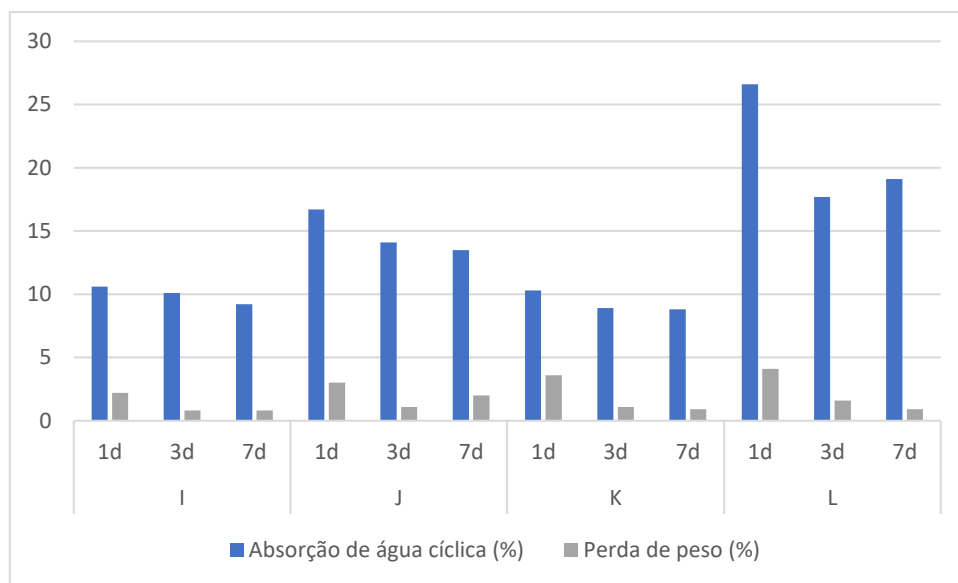


Figura 5.3.7 – Absorção cíclica de água das tintas de exterior

A tinta I apresenta menores valores de absorção de água, demonstrando a menor sensibilidade à água, em conformidade com os resultados da esfrega húmida, assim como, da resistência à chuva, aparentando ser uma tinta com propriedades bastante hidrofóbicas. Por sua vez, a tinta L apresenta valores superiores de absorção de água comparativamente às amostras I, J, K, corroborando os resultados anteriores de permeabilidade ao vapor de água. É possível que esta tinta tenha um nível de porosidade superior, na medida em que estas duas características são fruto do grau de porosidade existente no filme formado pelo revestimento.

A avaliação do desempenho de cada tinta deve de ser feita em conjunto com as características do substrato sobre o qual será aplicada, neste caso, o cimento. Este é um material alcalino e poroso, logo é essencial testar a resistência das amostras sobre substratos em ambiente alcalino. Para tal, procederam-se a dois testes, resistência à alcalinidade com filme destacável e sobre argamassa, os resultados obtidos estão presentes na Tabela 5.3.4.

Na resistência à alcalinidade com filme destacável, a amostra J manteve integridade no filme, no entanto foi a que perdeu mais percentagem de peso, quando comparado com as restantes, que perderam sensivelmente a mesma quantidade, aproximadamente 5%. Porém, os seus filmes possuíam um aspeto mais fragilizados, observando-se uma suscetibilidade superior à alcalinidade. Há que salientar que este teste é muito agressivo, todavia permite uma rápida comparação do nível de resistência dos revestimentos.

Da análise dos revestimentos sobre a argamassa, de uma maneira geral, todos os revestimentos inicialmente apresentam repasse, isto é, passagem de água. No entanto, após os 28 dias, este diminui, possivelmente devido à saturação dos capilares do cimento. Nenhuma tinta analisada demonstrou alteração de cor ou brilho nem empolamento, no entanto foram suscetíveis

a mancha e eflorescências, exceto a tinta L, uma vez que foi a que mostrou o menor valor de repasse. Embora a tinta K apresentasse, nas primeiras 48 horas, um valor superior de repasse em comparação com as restantes apresenta os resultados mais satisfatórios, em termos de desenvolvimento de manchas e eflorescências.

Tabela 5.3.4 – Resistência à alcalinidade com filme destacável e sobre argamassa

Característica		I	J	K	L
Resistência à alcalinidade (filme destacável)					
Perda de peso (%)		5,3	6,5	5,2	5,6
Aspetto do filme		dobrado	normal	fragilizado	enrugado
Resistência à alcalinidade sobre argamassa¹⁹					
Repasse	48 h	0,5	1,5	2	0,5
	7 d	0,5	1,5	1	0,5
	14 d	1	1,5	1	1
	21 d	0	0	0	0,5
	28 d	0	0	0	0,5
Alteração de Cor/Brilho	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Manchamento	48 h	0	0	0	0
	7 d	0,5	0	1	0
	14 d	0,5	1	0,5	0,5
	21 d	1	1,5	0,5	1
	28 d	1,5	2	0,5	1
Empolamento	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Eflorescências	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	2	1	0,5	0

De forma a tornar a melhor exemplificar o método anteriormente descrito, é apresentada a Figura 5.3.8. traduz os resultados visualmente.

¹⁹ 0-Ótimo 5-Péssimo



Figura 5.3.8 – Resultado da resistência a alcalinidade após os 28 dias, da esquerda para a direita, I, J, K, L

Observa-se, mais facilmente, o desenvolvimento de um tom amarelado, eflorescências, que se devem à precipitação dos sais alcalinos do cimento na superfície do revestimento, devido à passagem de água no interior das capilaridades deste substrato.

A radiação solar tem impactos a nível químico nas propriedades da tinta, fazendo com que exista alteração de cor, com consequências estéticas negativas, implicando uma nova aplicação de tinta e por sua vez, encargos económicos, sendo por isso necessário avaliar a resistência aos raios UV. Este ensaio consiste na exposição constante dos revestimentos, durante 5 dias a raios UV, cujos dados se encontram, na Tabela 5.3.5.

Tabela 5.3.5 - Alteração de cor por exposição a raios UV das tintas de exterior

Exposição aos raios UV	I	J	K	L
Δb (u.a.)	6,83	0,94	1,86	0,72
ΔE (u.a.)	7,07	-0,28	1,93	-0,21

A tinta L apresenta o melhor desempenho neste ensaio, devendo-se salientar, também, as tintas J e K, pelos reduzidos valores de amarelecimento e variação global de cor. Relativamente às amostras supramencionadas, é possível relacionar a conservação dos seus parâmetros colorimétricos com a quantidade estimada de dióxido de titânio, sendo que a tinta L apresenta a menor variação, com ca. 26% do mesmo na sua constituição, J, a segunda menor, com aproximadamente, 24%, e K, com sensivelmente, 17%, tem uma variação ligeiramente superior.

Por fim, é necessário ver o desempenho das tintas em termos de envelhecimento acelerado artificial, de forma, a simular o seu comportamento no exterior. Na Tabela 5.3.6, observa-se que as variações de cor são inferiores às anteriores, facto relacionado com a diminuição da quantidade de exposição solar artificial.

Verifica-se também que a tinta I apresenta os melhores valores em termos de variação de cor, indicando que até certa quantidade de exposição solar, o pigmento, TiO_2 , consegue contrariar o amarelecimento, por proteção eficiente do ligante. É também possível verificar que, neste ensaio, a tinta L apresenta uma variação superior dos parâmetros, em relação às restantes amostras do mercado, podendo isso dever-se à sua maior sensibilidade à hidrólise, já visualizado aquando do ensaio resistência à esfrega húmida. De um modo geral, I, J e K têm a performance desejada para tintas de exterior, com baixa variação de cor e aplicação com ótimo aspeto.

Tabela 5.3.6 – Envelhecimento Artificial em QUV das tintas de exterior

Caraterística	I	J	K	L
Amarelecimento/Variação cor (u.a.)				
Δb	-0,08	0,11	0,12	-0,27
ΔE	0,13	0,37	0,48	0,68
Defeito ²⁰				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	0	0	0	2,5
Gizamento	0	0	0	0,5
Empolamento	0	0	0	0
Bolhas de ar	0,5	0	0	0

5.4 Tintas Mate

Tal como no caso dos esmaltes, este grupo também consistiu no estudo de uma cor branca, M, N, O, P e de uma cor forte, S-2570-R (rosa avermelhado) M1, N1, O1, P1, a fim de se aferir se as propriedades destas tintas divergem com a adição de cor.

Na Tabela 5.4.1, é possível observar as propriedades das tintas mate brancas tal como são providas da lata. N, O e P apresentam valores muito similares na generalidade das propriedades aqui testadas, todavia denotam-se grandes amplitudes de valores quando se comparam as viscosidades de Brookfield, que ajuda a inferir sobre o nivelamento das tintas

Tabela 5.4.1 – Propriedades tal qual das tintas mate brancas

Caraterística	M	N	O	P
Resíduo Sólido (%)	51,7	56,0	55,0	56,0
Viscosidade ICI Cone&Placa a 25°C (P)	2,4	1,7	1,6	1,4
Viscosidade Stormer a 23°C (KU)	109	104	106	101
Viscosidade Brookfield a 23°C (mPa.s)	23250	11000	27750	9600
pH	8,8	6,8	6,9	7,6
Densidade a 23°C	1,344	1,450	1,385	1,403
Massa volúmica seca (g/cm³)	1,598	1,767	1,780	2,109

Relativamente às tintas de cor, globalmente, os valores dos parâmetros, visualizados na Tabela 5.4.2, decresceram, possivelmente devido aos co-solventes e aditivos estabilizantes que permitem a solubilização dos corantes utilizados para a produção de cor, bem como, a sua estabilização.

²⁰ o-Ótimo 5-Péssimo

Tabela 5.4.2 – Propriedades tal qual das tintas mate de cor

Caraterística	M1	N1	O1	P1
Resíduo Sólido (%)	45,6	56,9	52,2	50,4
Viscosidade ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,8	2,0	1,0	1,7
Viscosidade Stormer a 23°C (KU)	103	89,5	94,3	99,2
Viscosidade Brookfield a 23°C (mPa.s)	10700	5750	11200	7800
pH	7,5	7,5	8,7	7,5
Densidade a 23°C	1,291	1,433	1,297	1,240
Massa volúmica seca (g/cm ³)	2,035	2,189	1,867	1,892

Na Figura 5.4.1 e na Figura 5.4.2, estão presentes as composições das tintas em termos de teor de ligante, resíduo sólido e carbonatos. Todas apresentam um valor de ligante superior à quantidade de ligante expectável, 8% a 16%, de acordo com a tabela 5.1.1, no entanto este é meramente indicativo e não significa que as propriedades desejadas para esta família de tintas estejam alteradas.

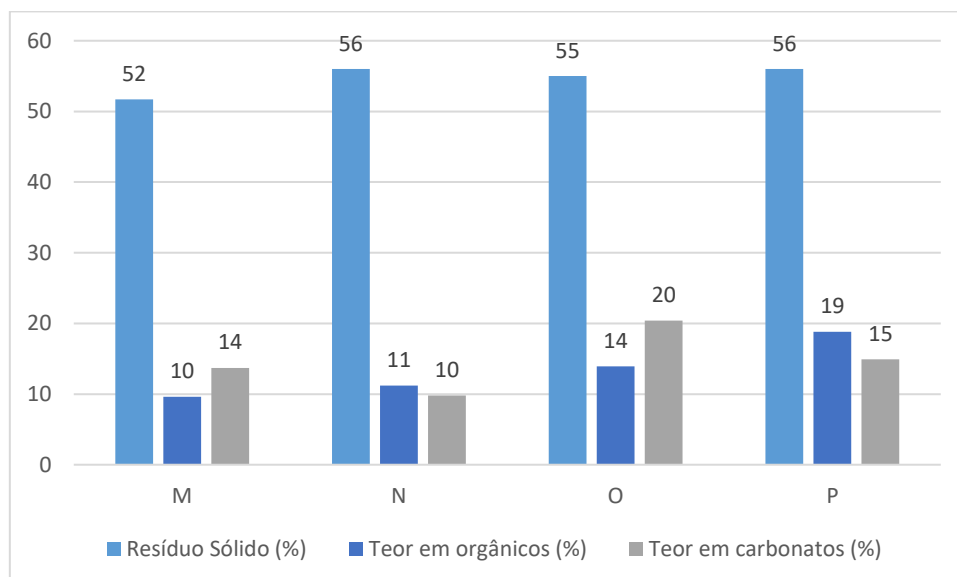


Figura 5.4.1 – Composição das tintas mate brancas

Embora os valores de resíduo sólido sejam bastante semelhantes, denotam-se diferenças nas composições das tintas, particularmente no teor em carbonatos, destacando-se a tinta O, pelo seu valor superior.

Quando se comparam as tintas brancas com as de cor é possível verificar algumas diferenças no que diz respeito à sua composição. A primeira observação que se destaca é a maior quantidade de compostos voláteis nas tintas de cor, como já foi mencionado previamente. Evidencia-se, adicionalmente, a maior composição de teor em orgânicos do grupo colorido, nas tintas M1, N1 e P1. Este facto, constatado também no grupo dos esmaltes, possivelmente serve como forma de assegurar a preservação das propriedades estabelecidas para cada tinta, após adição de cor. Frisa-se, ainda, a expectável subida no valor de carbonatos das tintas M1, N1 e P1.

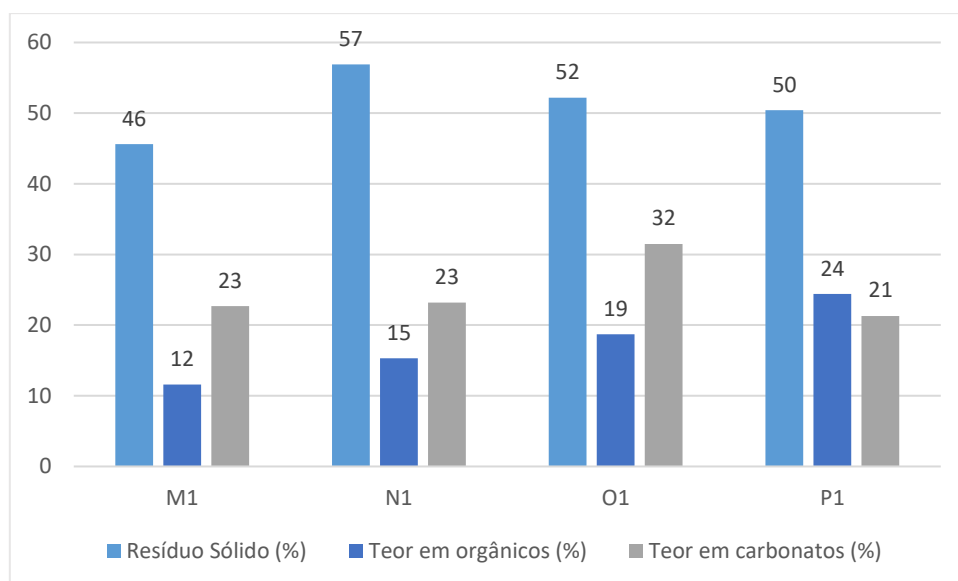


Figura 5.4.2 – Composição das tintas mate de cor

De seguida, foram analisadas as propriedades iniciais dos produtos brancos com os resultados na Tabela 5.4.3. Todas as tintas brancas analisadas foram aplicadas facilmente, sem defeitos. O poder de cobertura das tintas M e N é bastante satisfatório e de acordo com o desejado, uma vez que por serem o grupo com o maior valor de cargas devem fornecer a maior opacidade, facilitando a aplicação por exigência de menos camadas.

Não existem fortes tensões de película, indicando que nenhuma destas formulações se encontra acima do CPVc, com vantagens em termos de menor sensibilidade à água, tanto na esfrega húmida, que indica a resistência à lavagem do revestimento, como no manchamento, que infere sobre a facilidade de se retirarem nódoas do mesmo. Relativamente à esfrega, apenas se pode afirmar que M e O são resistentes, uma vez que atingiram 5000 ciclos. N e P são somente resistentes à lavagem com água, na medida em que resistiram a mais de 1000 ciclos, o que para este tipo de tinta é um resultado muito bom, devido ao maior valor de CPV, isto é, menor quantidade de ligante.

Tabela 5.4.3 – Propriedades da aplicação das tintas mate brancas

Caraterística	M	N	O	P
Aplicabilidade ²¹	B	B	B	B
Aspeto da Aplicação²²				
Fissuração	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0
Bolhas de ar	0,5	0	0	0
Cobertura	0	0	1	1,5
Relevo	0	0,5	0	0
Lacagem ²³	0,5	0	3	3
Parâmetros CIELab				
L	97,25	95,55	97,48	97,26
a	-0,69	-0,67	-0,88	-1,07
b	1,26	1,95	1,63	2,11
Tensão de Película ²⁴	1,5	0,5	1	0,5
Mud-Cracking				
Espessura filme húmido (µm)	1000	1300	1250	>2000
Espessura filme seco (µm)	414	424	393	>600
Resistência à esfrega húmida (ciclos)				
Nº de ciclos	5000	2520	5000	3550
Desgaste ²⁵	--	--	B	--
Resistência à esfrega húmida - Perda espessura (µm)				
Perda espessura (µm)	2	2	3	3
Classe	I	I	I	I

A avaliação da cobertura deve ser feita tendo em conta, também, os resultados da opacidade, na Figura 5.4.3., onde é comparada com a espessura de filme seco.

As tintas M e N apresentam os melhores valores de razão de contraste e salienta-se a elevada espessura de filme seco, formada pela tinta N, possivelmente devido à percentagem superior de dióxido de titânio estimado, cerca de 35%, em concordância com a sua maior densidade.

²¹ B-Bom. R-Razoável M-Mau

²² O-Ótimo 5-Péssimo

²³ O-Ótimo 5-Péssimo

²⁴ O-Ótimo 5-Péssimo

²⁵ N-Nulo, B-Baixo, M-Médio, E-Elevado

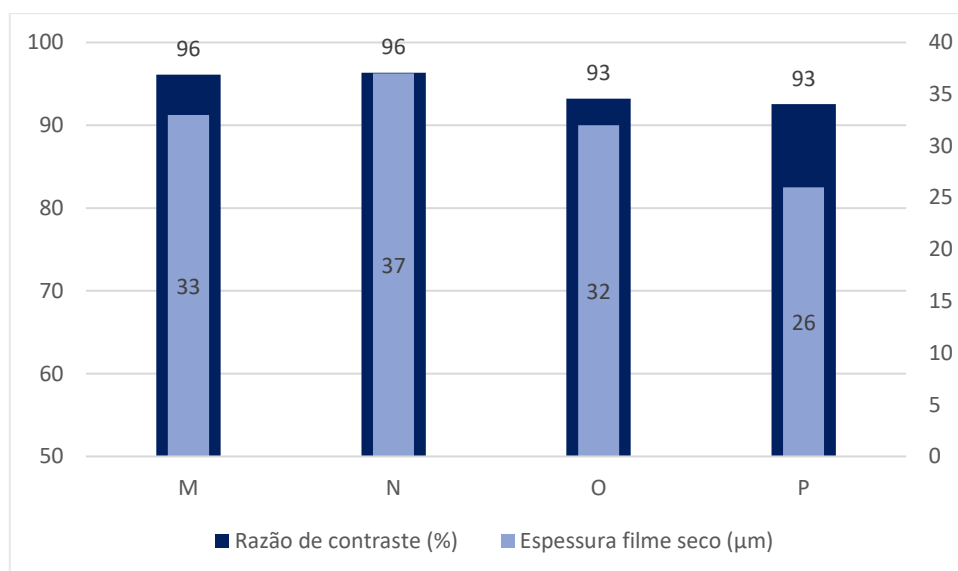


Figura 5.4.3 – Razão de Contraste das tintas mate brancas

Relativamente às tintas de cor, na Tabela 5.4.4, estas também se aplicam de uma maneira fácil, sem existência de defeitos de cobertura nas tintas N1 e O1, tal como os seus pares. Os parâmetros CIELab são semelhantes entre si, traduzindo-se visualmente numa grande proximidade de tom, entre M1, N1 e O1, após aplicação de três camadas.

Tabela 5.4.4 – Propriedades gerais da aplicação das tintas mate de cor

Caraterística	M1	N1	O1	P1
Aplicabilidade	B	B	B	B
Aspetto da Aplicação				
Fissuração	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0,5	0
Cobertura	1	0	0	2,5
Relevo	0	0	0	0
Lacagem	0	0	1	3
Parâmetros CIELab				
L	32,73	34,24	34,00	35,12
a	31,42	38,13	28,72	37,42
b	13,69	18,09	12,71	16,08
Tensão de Película	1	0	0,5	0
Mud-Cracking				
Espessura filme húmido (μm)	1900	1600	>2000	>2000
Espessura filme seco (μm)	>600	444	>600	>600
Resistência à esfrega húmida (ciclos)				
Nº de ciclos	5000	1040	5000	5000
Desgaste	B	--	N	N
Resistência à esfrega húmida - Perda espessura (μm)				
Perda espessura (mm)	5	9	3	6
Classe	II	II	I	II

Os valores de *mud-cracking* são superiores aos dos seus pares, apesar de N1 ainda fissurar a uma espessura inferior a 600 μm . Também se pode observar esta situação quando se comparam os valores de resistência à esfrega húmida, em que as tintas M1, O1 e P1 mostram melhorias relativamente aos seus pares.

Tanto os valores de opacidade como a espessura do filme seco, Figura 5.4.4, são inferiores aos das tintas brancas, o que se pode dever à diminuição do teor de pigmento e ao aumento da quantidade de compostos voláteis, respetivamente.

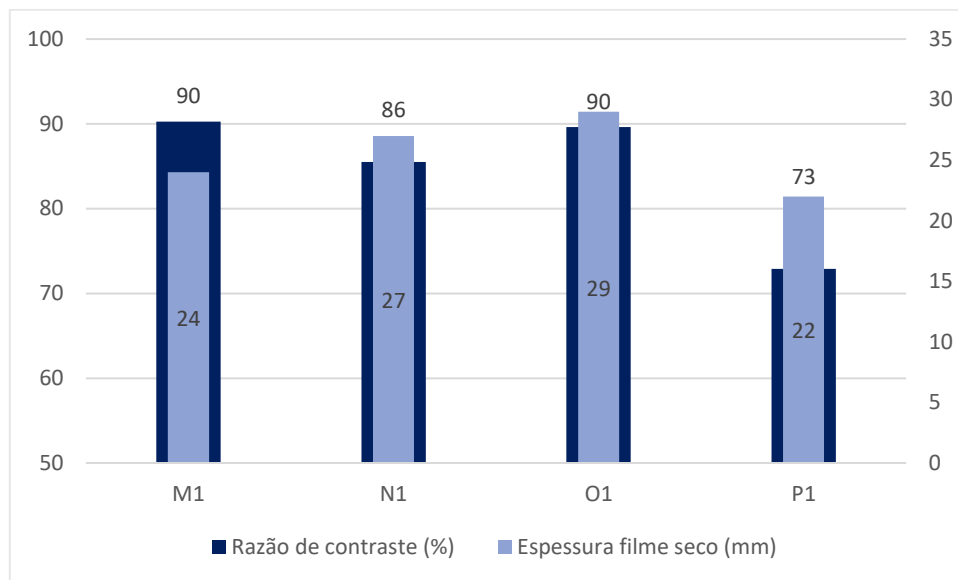


Figura 5.4.4 – Razão de contraste das tintas mate de cor

Um dos requisitos fundamentais para as tintas mate é a resistência ao polimento, tanto em seco como em húmido, isto é, que o ligante ofereça proteção suficiente aos pigmentos e cargas a fim de evitar a perda de uniformidade, originando maior brilho ao revestimento de forma pouco uniforme. Sendo uma tinta de interior, este fenómeno pode acontecer quando, se quer proceder a pequenas limpezas/lavagens de sujidade nas paredes, por exemplo, quando uma criança pequena risca as paredes com marcadores ou lápis. Os resultados dos testes para as tintas brancas apresentam-se na Figura 5.4.5 e na Figura 5.4.6.

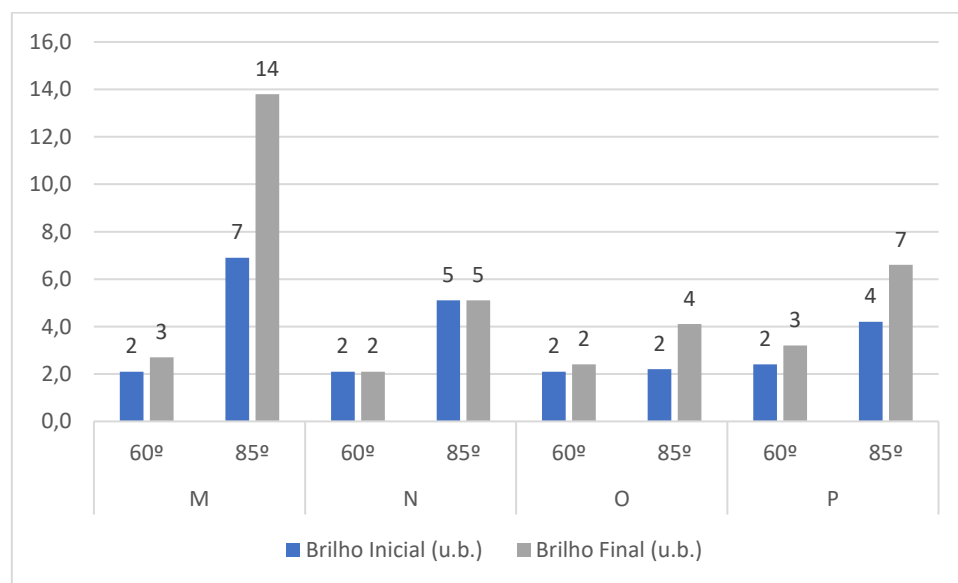


Figura 5.4.5 – Resistência ao polimento em seco das tintas mate brancas

A tinta N não apresenta variação de brilho com o ensaio realizado, mostrando um desempenho excecional. De uma maneira geral, nota-se maior variação de brilho no ângulo de 85°, visto este ser o mais adequado para tintas de brilho reduzido. A subida de brilho é, como esperado, superior no teste em húmido, demonstrando a porosidade existente nos revestimentos e o seu efeito nos valores, devido à suscetibilidade à água, exceto na tinta M, cuja variação de brilho decresceu, particularmente no ângulo de 85°. A tinta N, em concordância com o teste em seco, exibe um excelente comportamento apresentando variações de brilho muito baixas.

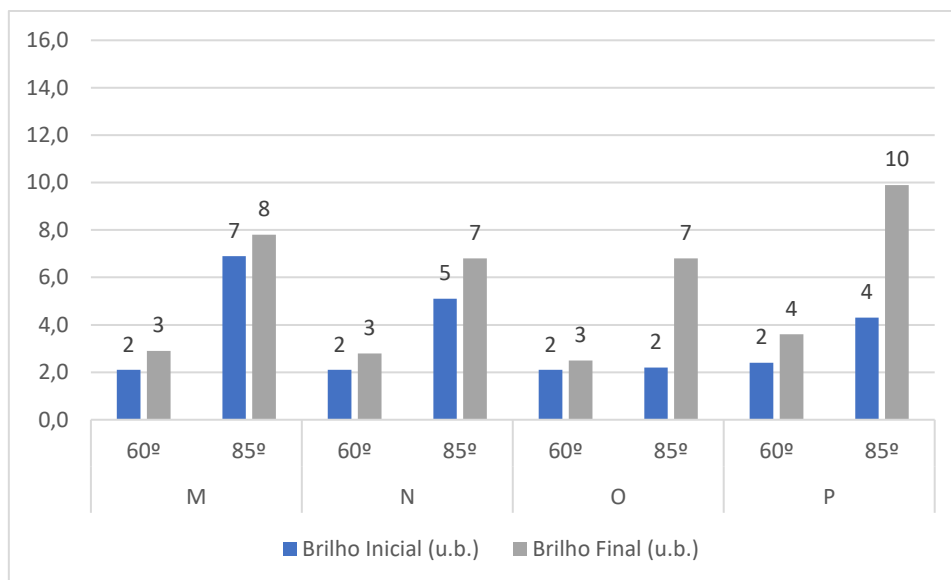


Figura 5.4.6 – Resistência ao polimento em Húmido das tintas mate brancas

Relativamente às tintas de cor, com os resultados presentes na Figura 5.4.7 e na Figura 5.4.8, globalmente apresentaram uma diminuição na variação do brilho após o ensaio em seco, algo contrário ao expectável, medida em que este tipo de fenómeno sobressai mais nas cores fortes, em conjunto com o menor teor em dióxido de titânio, pois existe uma diminui da resistência à abrasão.

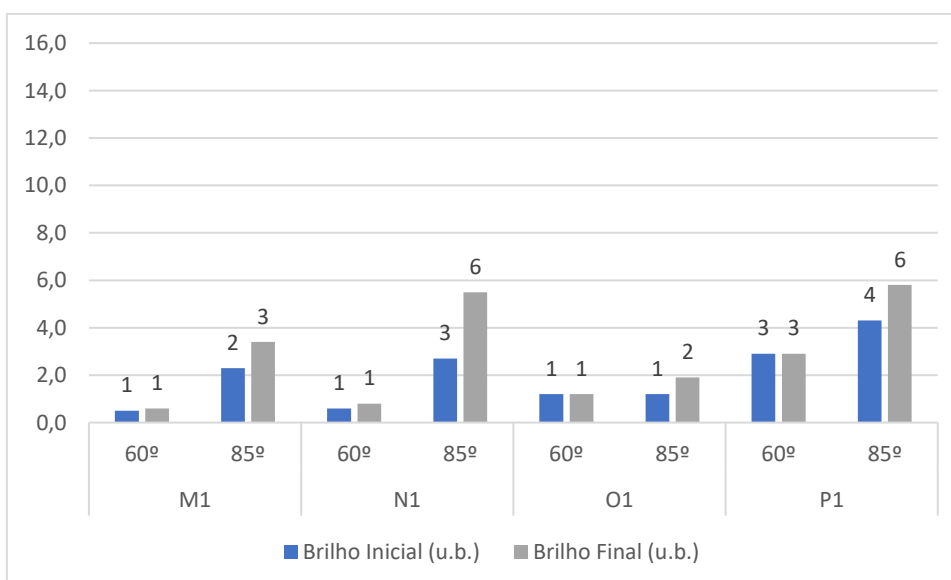


Figura 5.4.7 – Resistência ao polimento em seco das tintas mate de cor

As tintas mate de cor são menos sensíveis à água, como verificado pelos resultados da REH, o que se deveria traduzir numa resistência mais forte ao polimento em húmido, havendo menor alteração de brilho. Todavia, a tinta M1, apesar de apresentar um menor desgaste no teste de

resistência à esfrega húmida, apresenta também uma maior perda de espessura. Contudo, este facto não se traduz em perda de uniformidade do seu nível de brilho, pois os resultados mostram um excelente desempenho no polimento em húmido. No caso de N1, os resultados estão de acordo com o teste acima mencionado, na medida em que o seu filme apresenta-se mais suscetível à perda de uniformidade com desenvolvimento de brilho. Os corantes adicionados nas tintas O1 e P1 mostram possuir, possivelmente, algumas características de proteção contra a abrasão e hidrólise, que se refletem na menor alteração de brilho no teste de polimento em húmido. No entanto, salienta-se o bom desempenho global das tintas testadas, uma vez que este ensaio é bastante abrasivo.

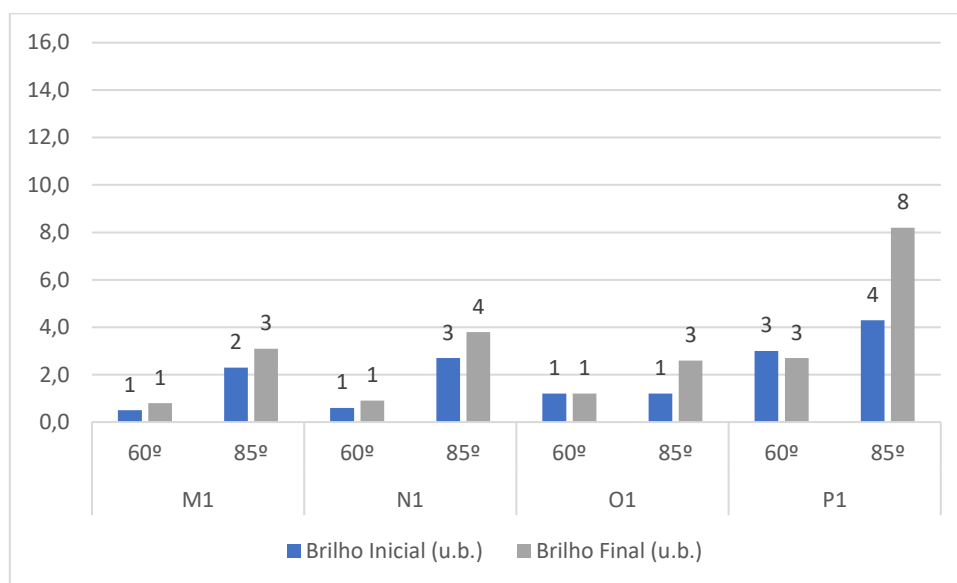


Figura 5.4.8 – Resistência ao polimento em húmido das tintas mate de cor

Os resultados do ensaio baba caracol são bastante díspares entre as brancas e as de cor, Figura 5.4.9 e Figura 5.4.10, tendo estas últimas, resultados superiores.

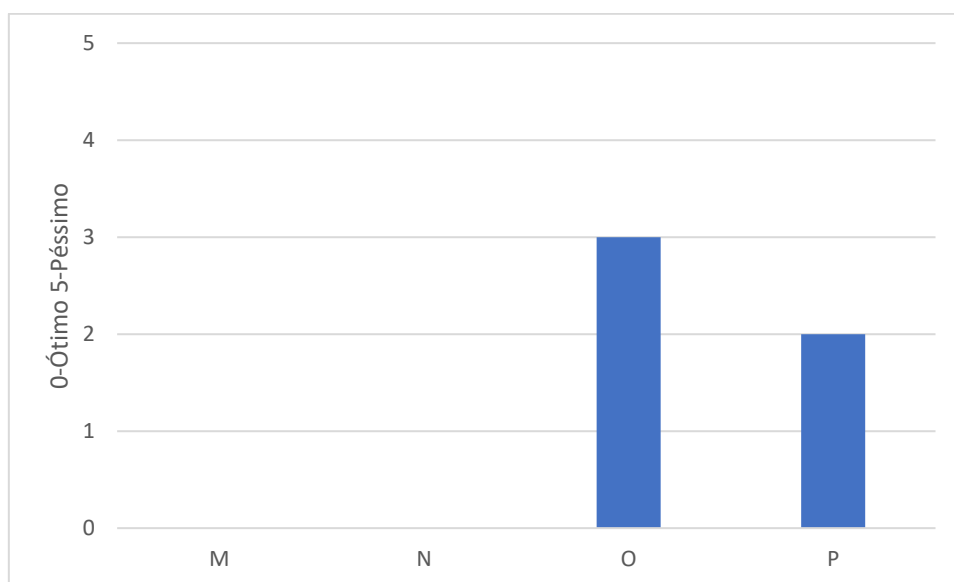


Figura 5.4.9 – Efeito caracol das tintas mate brancas

Apesar da menor sensibilidade à hidrólise das tintas de cor, estas demonstram maior diferença de cor aquando deste teste, possivelmente, visto que a pasta pigmentada empregue pode

ter mais aditivos solúveis em água que, pela realização do ensaio, sejam arrastados para a superfície e, quando esta evapora produzem esse efeito.

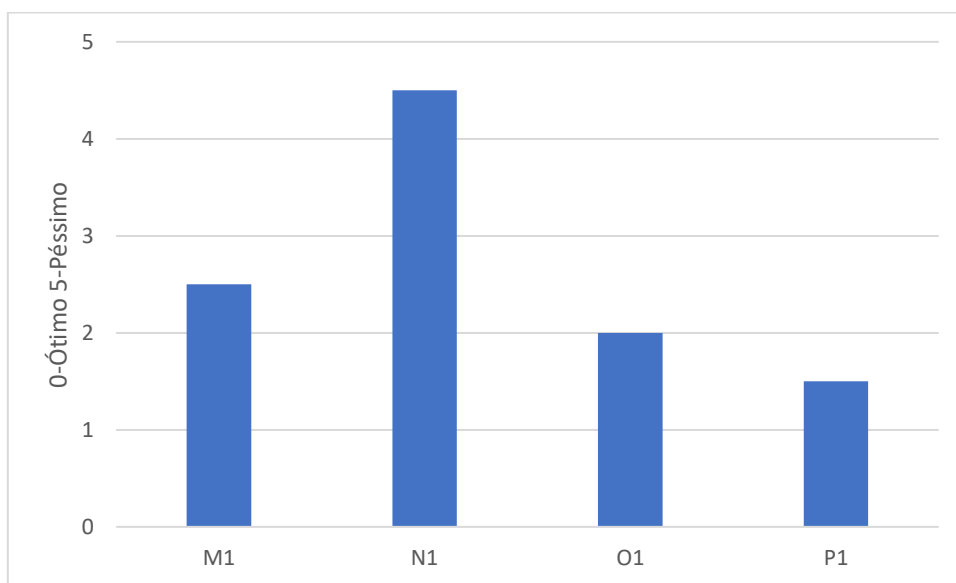


Figura 5.4.10 – Efeito baba de caracol nas tintas mate

Os testes de aceitação de cor, Figura 5.4.11 e Figura 5.4.12, mostram que o jogo de cargas presente se encontra mais saturado que nos restantes grupos de tintas, naturalmente, devido à maior contribuição destas na formulação do revestimento. Uma possibilidade para estes resultados poderá ser a desadequação da pastas corante utilizadas, traduzindo-se num desempenho menos favorável, observando-se, deste modo, acentuada diferença de tonalidades entre o filme aplicado e a área submetida ao ensaio.

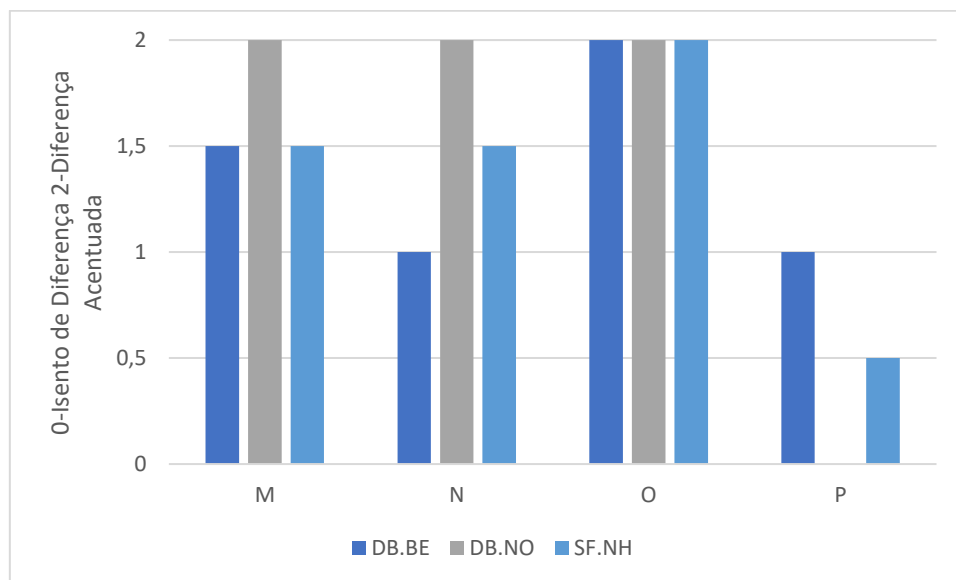


Figura 5.4.11 – Aceitação de cor das tintas mate brancas

No entanto, deve-se salientar o desempenho superior da tinta P, particularmente, com a pasta DB.NO, mostrando a sua compatibilidade com a mesma.

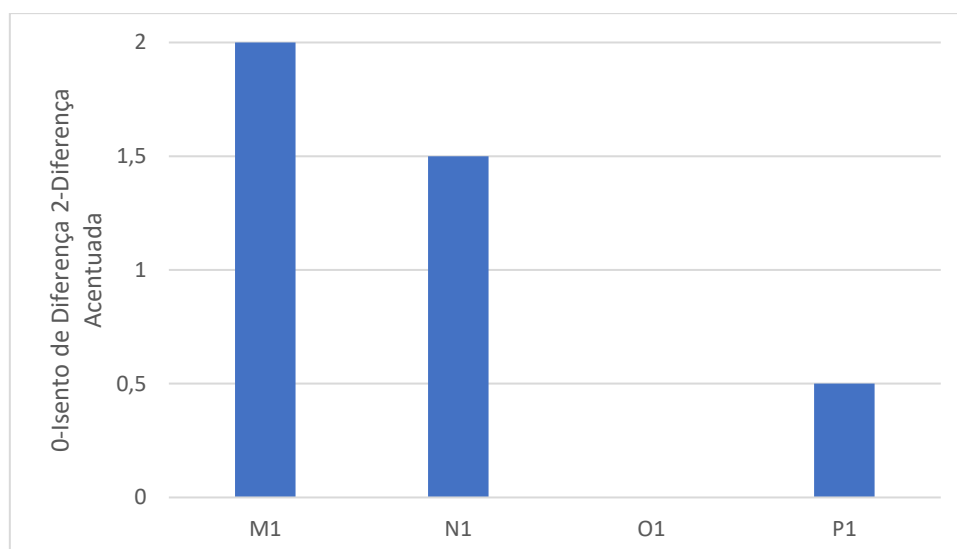


Figura 5.4.12 – Aceitação de cor das tintas mate de cor

Relativamente às tintas mate de cor, observa-se que O1 tem o melhor desempenho, apresentando elevada compatibilidade com a pasta pigmentada, seguida por P1.

As tintas de interior estão constantemente suscetíveis a sujidade e, como tal, necessitam de ser limpas. Dependendo da gravidade da nódoa, o tipo de limpeza pode variar, seja apenas por esfrega, seja por esfrega com algum produto químico diluído em água, por isso, é necessário investigar a viabilidade dos revestimentos a esses acontecimentos.

Nas tintas brancas, as nódoas sobressaem-se mais facilmente, por isso é natural que seja mais difícil removê-las integralmente, sendo necessário recorrer a produtos de limpeza para o conseguir. Por outro lado, nas tintas de cor escura, manchas de cor similar são retiradas substancialmente pela passagem de um pano seco²⁶. Dentro das brancas, a tinta N apresenta-se como a mais lavável, resistindo mesmo ataque pelo produto químico, Figura 5.4.13, no entanto, no ensaio com marcadores, a tinta O tem melhor desempenho, Figura 5.4.14.

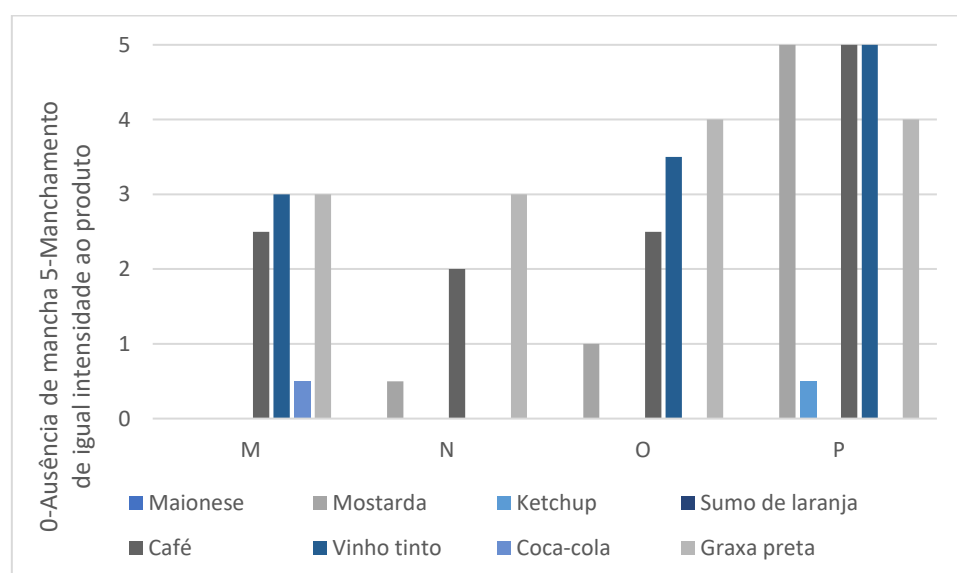


Figura 5.4.13 – Resistência ao manchamento com lavagem com produto de limpeza diluído em água nas tintas mate brancas

²⁶ Resultados no Anexo A

Retira-se que a limpeza com marcadores é mais complicada, devido à existência de aditivos, que tal como nas tintas, promovem a aderência ao papel de escrita comum, e, transversalmente, ao substrato onde se pintam.

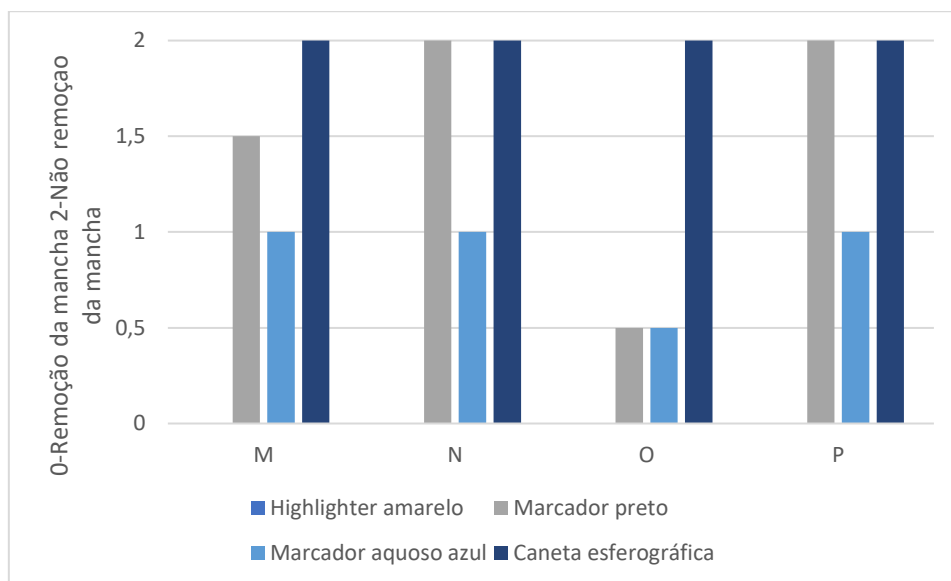


Figura 5.4.14 – Resistência ao manchamento por marcadores das tintas mate brancas

No caso das tintas de cor, no geral apresentam um melhor comportamento (em anexo) tanto em seco como apenas com água, apresentando um filme impermeável o suficiente para impedir o empolamento. Na Figura 5.4.15., observa-se o excelente desempenho das tintas M1, O1 e P1, mostrando facilidade de remoção, tendo em conta os tipos de nódoas.

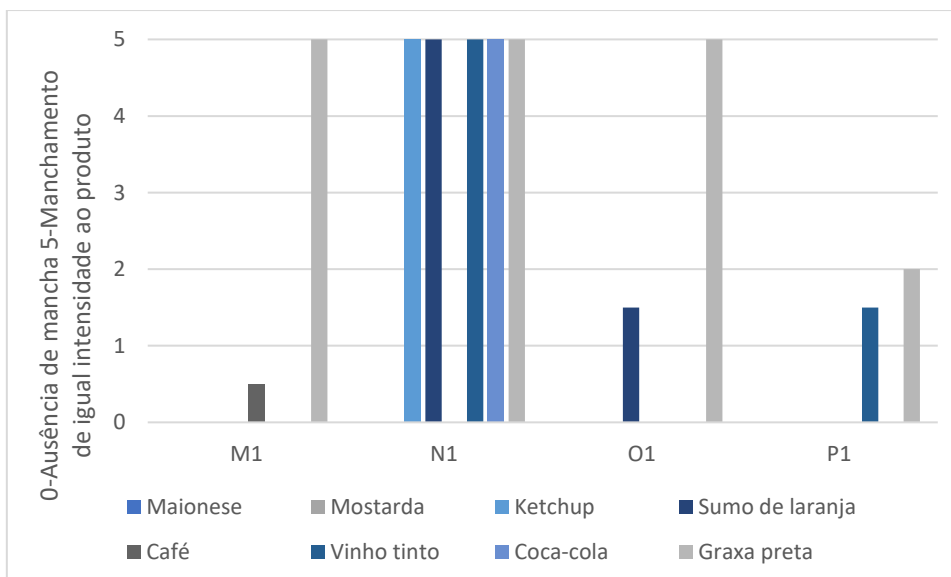


Figura 5.4.15 – Resistência ao manchamento com lavagem com produto químico diluído em água das tintas mate de cor

No ensaio com marcadores, Figura 5.4.16, os resultados são inferiores relativamente às brancas, sugerindo uma maior penetrabilidade e maiores forças coesivas destes materiais nestas tintas.

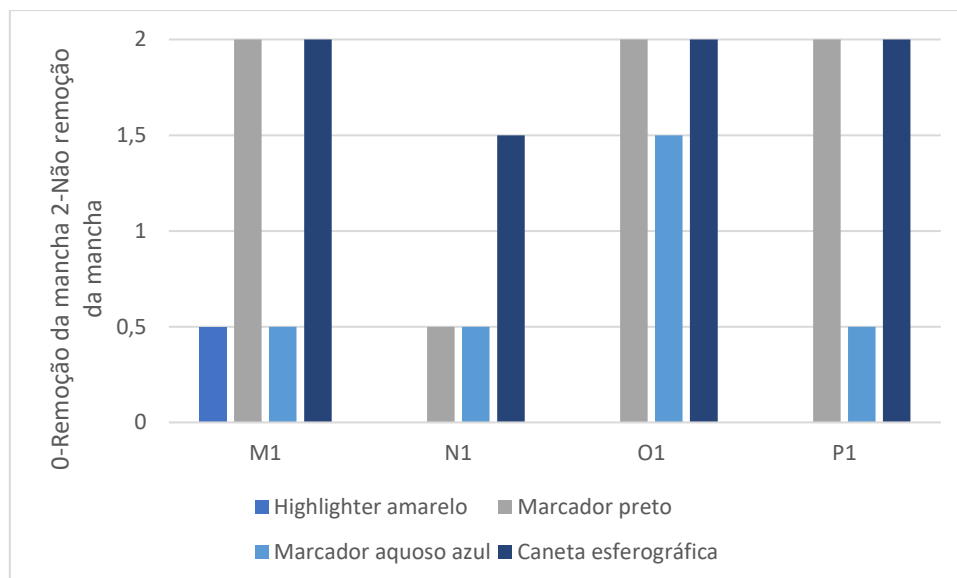


Figura 5.4.16 – Resistência ao manchamento por marcadores das tintas mate de cor

As tintas devem ser permeáveis ao vapor de água e impermeáveis à água líquida, no entanto é difícil conseguir conjugar estas duas características. À medida que o CPV aumenta, a porosidade do revestimento também aumenta, levando indiretamente ao aumento da permeabilidade das duas propriedades. Assim, o equilíbrio da formulação é fundamental para garantir que em simultâneo, exista respirabilidade do revestimento, todavia impedindo uma alta absorção de água que irá levar ao empolamento e posterior destacamento. Os resultados do presente ensaio são apresentados na Figura 5.4.17 e na Figura 5.4.18.

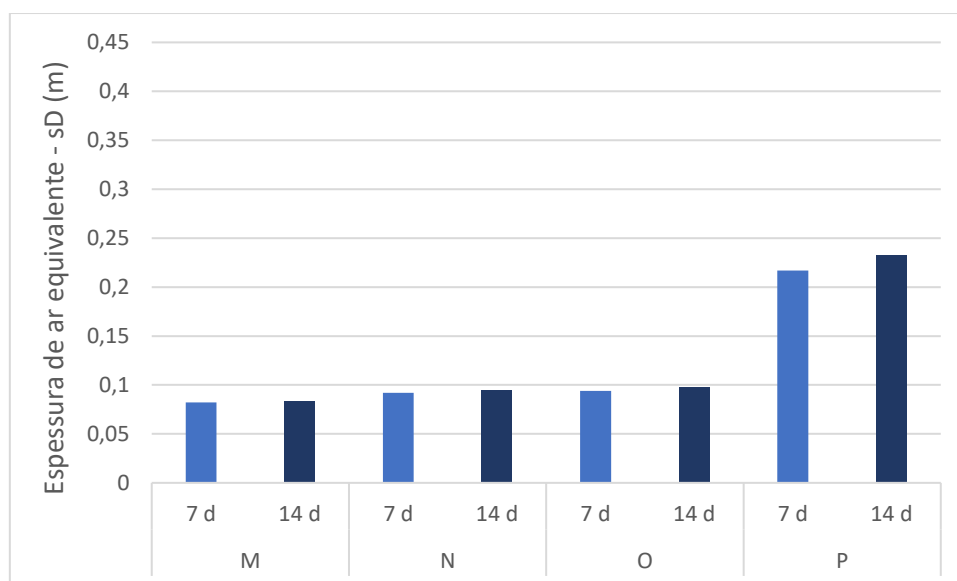


Figura 5.4.17 – Permeabilidade ao vapor de água das tintas mate brancas

Os resultados mostram a permeabilidade ao vapor de água de ambos os grupos, onde se percebe que as tintas brancas permitem uma melhor passagem do mesmo, por possuírem uma espessura de ar equivalente inferior, formando uma menor barreira.

O par P/P1 mostra os valores mais concordantes dos pares analisados. Segundo a norma NP EN 1062-1, as tintas brancas possuem uma elevada permeabilidade ao vapor de água, pois têm um valor de S_D inferior a 0,14, exceto P, que tal como as tintas de cor, são classificadas com uma permeabilidade média, com valores entre 0,14-1,4 m de espessura S_D .

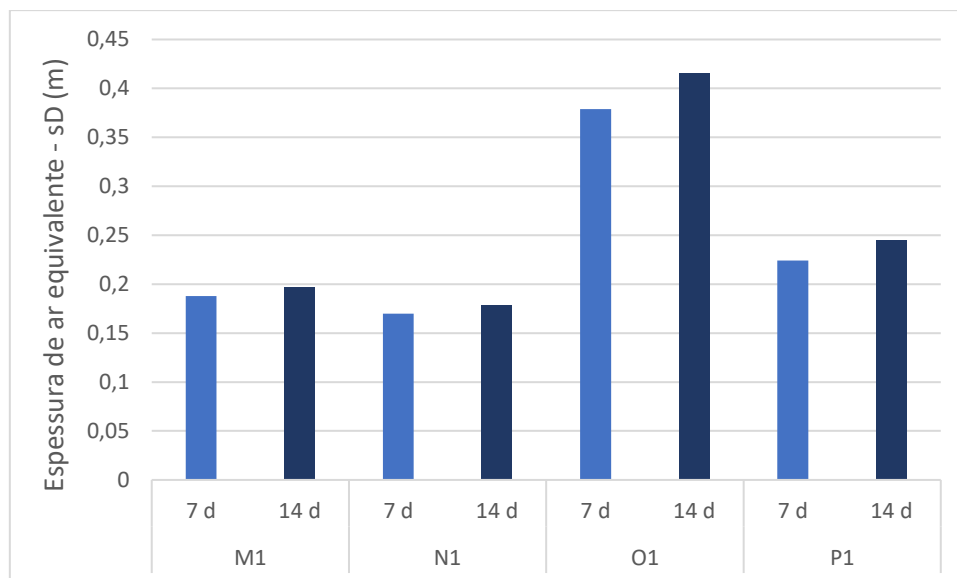


Figura 5.4.18 – Permeabilidade ao vapor de água das tintas mate de cor

Na permeabilidade à água líquida, Figura 5.4.19 e na Figura 5.4.20, os resultados são opostos, as tintas de cor exibem menos absorção de água líquida, mostrando resultados deveras satisfatórios, comparativamente às suas correspondentes brancas. Este facto entra em concordância com os resultados da REH, exibindo uma tendência superior para hidrofobicidade por parte dos filmes dos revestimentos coloridos. Algo esperado, na medida em que exibem menor porosidade, ou seja, serão menos permeáveis à água líquida e menos permeáveis ao vapor de água. No entanto, há que considerar que apesar das tintas de cor terem melhores resultados nesta gama, o contacto entre o revestimento e a água causa maior danos estéticos como visto no método baba caracol.

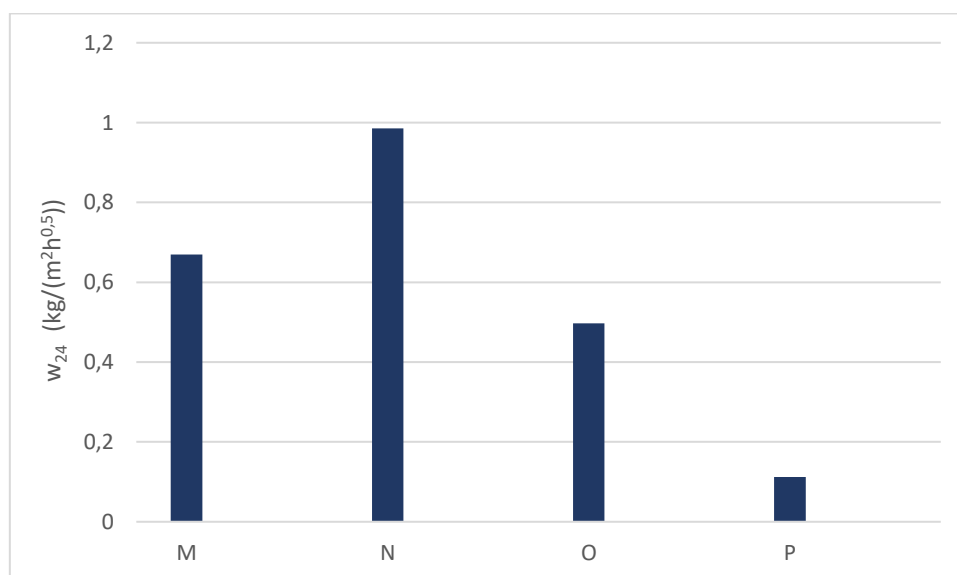


Figura 5.4.19 – Permeabilidade à água líquida das tintas mate brancas

Os resultados deste ensaio estão em concordância com os anteriores, isto é, as tintas brancas sendo mais permeáveis ao vapor, são mais permeáveis à água líquida, e uma vez que são consequência do aumento de porosidade, pode-se, eventualmente, constatar que estas são mais porosas que os seus pares de cor.

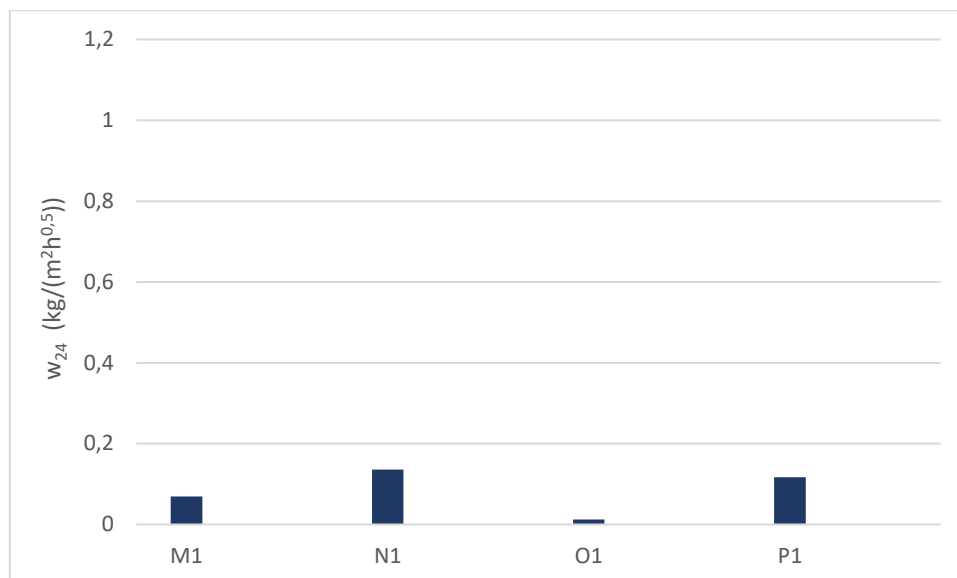


Figura 5.4.20 – Permeabilidade à água líquida das tintas mate de cor

O par P/P1 é o único que se comporta de forma semelhante apresentando resultados idênticos em ambos os testes, indicando que a formulação da tinta branca em comparação com a formulação da base para adição de cor pode não ter alterações significativas, com consequências no desempenho desejado da tinta. Estes resultados também são visíveis nos testes de baba de caracol e aceitação de cor. De uma forma geral, os pares apresentam um comportamento idêntico, sendo que o par O/O1 apresenta valores inferiores de absorção.

Os ensaios de resistência à alcalinidade, Tabela 5.4.5, indicam que a tinta M é mais resistente, tendo o seu filme resistido ao agressivo ensaio, apresentando ainda um aspeto normal, consistente com ensaio sobre argamassa, não existindo repasse, com ausência de manchamento e diminuta formação de eflorescências. A tinta N, sendo a mais permeável, apresenta o maior valor inicial de repasse, no entanto, após os 14 dias este cessa, possivelmente devido a sobressaturação dos poros do cimento com a formação de sais alcalinos. O ambiente fortemente alcalino tem um efeito relativamente superior na tinta P, tornando-a mais permeável à passagem de água.

Nenhuma tinta sofre empolamento, no entanto estes resultados têm repercussões estéticas e implicarão, eventualmente, uma repintura do substrato, todavia deve-se considerar que estas tintas não serão aplicadas diretamente sobre cimento, isto é, serão aplicadas sobre um primário de forma a isolar a área de aplicação, servindo este ensaio para demonstrar o caso em que houvesse uma falha do suporte.

Tabela 5.4.5 – Resistência à alcalinidade em filme destacável e sobre argamassa

Característica		M	N	O	P
Resistência à alcalinidade (filme destacável)					
Perda de peso (%)		6,6	--	--	--
Aspetto do filme		normal	desfeito em água	desfeito em água	desfeito em soda
Resistência à alcalinidade sobre argamassa					
Repasse	48 h	0	1	0	0,5
	7 d	0	1	0	0,5
	14 d	0	1	0	0,5
	21 d	0	0	0	0,5
	28 d	0	0	0	0,5
Alteração de Cor/Brilho	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Manchamento	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	1	0	0
	14 d	0,5	1	0	0,5
	21 d	1	1,5	0,5	1
	28 d	1	2	1	2
Empolamento	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Eflorescências	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0,5	0,5	0	0
	28 d	1	0,5	0,5	2

Com o objetivo de mostrar o efeito da alcalinidade visualmente, apresenta-se, Figura 5.4.21, os cimentos revestidos e secos após os 28 dias de ensaio.

É possível verificar que o desenvolvimento de manchas e eflorescências foi bastante diminuto na amostra O, quando comparado, por exemplo, com a área de cor alterada nos restantes revestimentos.



Figura 5.4.21 – Argamassas revestidas após os 28 dias de ensaio, da esquerda: M, N, O, P

A tinta M1, tal como a M, mostra-se resistente à alcalinidade, no entanto o seu filme fica mais fragilizado. Pelo contrário, a adição de cor à tinta O1 modificou-a positivamente, levando a crer que existirão cargas adicionadas, que, possivelmente forneceram estas qualidades. De uma maneira geral, todas as tintas de cor analisadas possuem um maior repasse, concluindo-se que o meio alcalino levou a um aumento de permeabilidade à água, contrariando os resultados da Figura 5.4.20. As tintas M1 e O1 têm os melhores resultados sobre argamassa, no entanto a existência de repasse não levou a que se verificassem formação de manchas ou eflorescências, possivelmente devido à cor mais escura destas, como se pode ver na Tabela 5.4.6.

Tabela 5.4.6 – Resistência à alcalinidade com filme destacável e sobre argamassa das tintas mate de cor

Característica		M1	N1	O1	P1
Resistência à alcalinidade (filme destacável)					
Perda de peso (%)		6,0	--	4,7	--
Aspetto do filme		fragilizado	desfeito em água	normal	desfeito em água
Resistência à alcalinidade sobre argamassa					
Repasse	48 h	4,5	5	4,5	5
	7 d	4,5	5	3,5	5
	14 d	4,5	5	3,5	5
	21 d	4	5	3,5	5
	28 d	3	5	3,5	5
Alteração de Cor/Brilho	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Manchamento	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Empolamento	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0
Eflorescências	48 h	0	0	0	0
	7 d	0	0	0	0
	14 d	0	0	0	0
	21 d	0	0	0	0
	28 d	0	0	0	0

Tal como nas tintas brancas, de forma a facilitar a perceção do impacto da alcalinidade nos revestimentos, apresenta-se o seu resultado na 5.5.22.



Figura 5.4.22 – Argamassas revestidas após os 28 dias de ensaio, da esquerda: M1, N1, O1, P1

Verificam-se os efeitos do maior nível de repasse nas tintas de cor, observando-se a maior deposição dos sais alcalinos na sua superfície após evaporação da água, na medida em que existiu um maior volume de água, arrastando maior quantidade dos mesmos.

O envelhecimento acelerado é uma ferramenta eficaz para compreender como será a evolução das tintas com o tempo, contudo, é fundamental lembrar que se trata de uma metodologia, artificial, pelo não reproduz exatamente as condições reais. Por exemplo, no caso destas tintas, não haverá constante exposição solar bem como fases de condensação elevadas. Os dados deste ensaio encontram-se na Tabela 5.4.7 e na Tabela 5.4.8.

Tabela 5.4.7 – Envelhecimento Acelerado Artificial em QUV das tintas mate brancas

Caraterística	M	N	O	P
Amarelecimento/Varição cor (u.a.)				
Δb	1,09	0,96	0,95	0,57
ΔE	1,71	1,67	1,52	1,12
Defeito				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	0	0,5	0,5	0
Esboços de crateras	0	0	0	2,5
Gizamento	2	1	0,5	0
Empolamento	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0

As tintas de cor possuem maior gizamento, possivelmente pela presença de maior quantidade de cargas, que, quando sujeitas às mesmas condições, levam a um maior enfraquecimento das ligações polímero/cargas-pigmentos, desagregando, assim, as cargas e pigmentos.

Apesar do tipo de formulação da tinta M, a sua tendência para o amarelecimento encontra-se próximo dos valores das restantes amostras.

Em contraste, na tinta M1 a tendência para o amarelecimento é superior ao seu par, sendo possível que esta variação se deva à menor quantidade de dióxido de titânio adicionada, conferindo uma menor proteção do revestimento ao ataque da radiação solar, sobressaindo os efeitos de amarelecimento.

Salienta-se, por fim, o nível de desempenho da tinta O1, com a menor variação global de cor, de entre as oito amostras, bem como reduzido desenvolvimentos de defeitos do filme.

Tabela 5.4.8 – Envelhecimento Acelerado Artificial em QUV das tintas mate de cor

Caraterística	M1	N1	O1	P1
Amarelecimento/Variação cor (u.a.)				
Δb	2,29	-0,94	-0,23	-2,10
ΔE	0,37	2,67	0,87	3,83
Defeito				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	0	0	0	0
Esboços de crateras	0	0	0	4
Gizamento	2,5	1	1,5	1
Empolamento	0	0	0	1
Bolhas de ar	0	0	0	0

6 Conclusões e Proposta de Trabalho Futuro

A presente dissertação teve como objetivo o estudo de tintas de base aquosa com diferentes valores de Concentração de Pigmento em Volume, presentes no mercado português, no segmento de renovação. Foram analisados quatro produtos, esmaltes, tintas acetinadas, tintas de exterior e tintas mate. Sendo que no caso dos esmaltes e tintas mate, foram estudadas, adicionalmente, cores fortes, verde-musgo e rosa avermelhado. A fim de avaliar se existem diferenças no comportamento entre tintas brancas e tintas de cor forte.

Para tintas de CPV inferior, isto é, maior contributo em ligante, como no caso dos esmaltes aquosos e tintas acetinadas, foram analisados parâmetros importantes como, brilho, resistência ao empilhamento e nível de aderência a diferentes substratos, realizando tanto o teste em seco como em húmido, visto poderem ser aplicados em ambientes com elevado teor de humidade. No caso particular dos esmaltes, como são produtos adequados para multi-superfícies foi ainda avaliada a dureza que conferem ao substrato, bem como, a sua elasticidade.

Relativamente às tintas de exterior, uma vez que vão estar sujeitas à intempérie, foram estudados parâmetros como a permeabilidade ao vapor, absorção de água cíclica ou resistência alcalinidade e resistência à chuva, surgem, naturalmente, com maior importância.

Por fim, no caso das tintas mate, sendo tintas de interior de alto CPV, é de maior interesse estudar características como resistência à lavagem e facilidade de remoção de nódoas, bem como, resistência ao polimento, ou seja, a resistência à alteração de brilho por abrasão física. Todos os testes realizados seguiram normas, quando existentes, ou foram realizados segundo métodos internos.

No que diz respeito aos esmaltes aquosos, os pares de cor verde apresentam, de uma maneira geral, valores inferiores como resíduo sólido, viscosidade Stormer e densidade. Todos os esmaltes permitem uma aplicação fácil, com parâmetros como a lacagem ótimos. Os esmaltes verdes apresentam níveis superiores de brilho, globalmente, e menor valor de opacidade, uma vez que não possuem dióxido de titânio na sua formulação. Os esmaltes brancos possuem maior dureza, porém menor nível de elasticidade, destacando-se o desempenho superior da tinta C1, nestes dois parâmetros. A aderência é de particular interesse nestes revestimentos, devido à possibilidade serem aplicados em multi-superfície, sendo que os resultados para o teste em húmido, são inferiores para ambos os grupos, destacando-se a particular afinidade do par B/B1 para o substrato esmalte envelhecido. A resistência ao empilhamento é similar entre os esmaltes verdes e brancos, destacando-se desempenho superior dos pares C/C1 e D/D1. Por fim, dada a possibilidade de aplicação em exterior, foi avaliado o envelhecimento acelerado artificial dos produtos, observando-se que os esmaltes verdes possuem melhor retenção de brilho. Todavia exibem globalmente, uma variação de cor e desenvolvimento de defeitos visíveis superior, comparativamente às suas correspondentes. Neste ensaio, destaca-se o desempenho das tintas D, C e C1.

Relativamente às tintas acetinadas analisadas, todas permitem uma fácil aplicação, salientando-se o nível de lacagem superior da tinta H. no que diz respeito ao brilho, observou-se que todas apresentam valores de brilho conforme a norma, destacando-se os valores superiores da tinta E em todos os ângulos. Dada possibilidade de aplicação em locais de maior humidade, foi realizado o teste de baba caracol, demonstrando o desempenho superior das tintas F e H. Como são tintas com um elevado teor ligante foi também relevante avaliar a sua aderência a diferentes substratos e resistência ao empilhamento. Em relação ao teste de aderência, os resultados são bastante semelhantes entre os produtos de mercado testados, havendo uma diminuição de aderência com o ensaio em húmido. Todas as amostras mostram níveis de resistência ao empilhamento extremamente favoráveis, com desempenho superior da tinta F. Por fim, embora,

não sejam tintas formuladas para exposição a raios solares, é pertinente avaliar o seu desempenho nesta característica, pois pode existir exposição indireta, onde a tinta G mostrou a menor variação de cor, seguida da tinta H.

Relativamente às propriedades tal qual das tintas de exterior, valores semelhantes nos parâmetros testados. Todas as amostras são resistentes à esfrega húmida, com perda de mínima de espessura. Dado o maior teor em cargas, foi avaliada também a apetência para fissuração a espessuras elevadas, onde todas mostraram um excelente desempenho. Uma vez que são tintas para aplicação em exterior foi necessário avaliar parâmetros como baba de caracol, resistência à chuva e envelhecimento artificial. Relativamente ao fenómeno baba de caracol, que simula efeitos como amplitude térmica e elevada humidade, destaca-se o desempenho superior das tintas J e L. A resistência à chuva testa a capacidade de um revestimento resistir a este fenómeno pouco tempo depois da sua aplicação, tendo sido realizado com dois tempos de secagem diferentes, mostrando o impacto que este tem na durabilidade dos mesmos. Com uma hora de secagem, salienta-se o desempenho superior da tinta I. Foi também estudada a permeabilidade ao vapor de água, cujos resultados mostram que todas as tintas analisadas, face à espessura de ar equivalente, apresentam uma permeabilidade média, salientando-se o desempenho superior da tinta L. Na caracterização dos produtos, em termos de absorção cíclica de água sublinha-se o desempenho superior da tinta I. A performance dos revestimentos deve ser feita em conjunto com o substrato onde serão, eventualmente, aplicados, neste caso, o cimento, com propriedades alcalinas. Como tal, procederam-se a dois ensaios de alcalinidade, filme destacável e sobre argamassa. Em relação ao primeiro, e mais agressivo, é de referir o desempenho notável da tinta J. No ensaio sobre argamassa, a tinta L mostra menos valor de repasse e desenvolvimento de eflorescências ou manchas. No ensaio de exposição a radiação UV, a tinta L demonstra a menor variação global de cor, todavia no ensaio de envelhecimento artificial acelerado, a tinta I apresenta reduzida variação global de cor. Neste ensaio, destaca-se o desempenho das tintas I, J e K com desprezável ou nenhuma formação de defeitos visuais.

De um modo geral, nas tintas mate, as propriedades tal qual analisadas apresentam valores inferiores para as tintas de cor, exceto no teor em carbonatos. Todas as tintas permitem boa aplicabilidade. Devido ao elevado teor de cargas, é importante avaliar a fissuração a espessuras elevadas, concluindo-se que as tintas de cor apresentam melhores valores, globalmente, salientando-se a concordância de resultados no par P/P1. Dado a sua aplicação para interior, é necessário avaliar a sua resistência à lavagem, verificando-se que, de maneira geral, as tintas mate de cor, N1, O1 e P1, são mais resistentes, atingindo os 5000 ciclos. Relativamente aos testes de resistência ao polimento, as tintas de cor apresentam menor variação de brilho no polimento em seco, no entanto apresentam maior variação comparativamente as brancas no ensaio em húmido. No ensaio baba de caracol, M e N apresentam um desempenho superior, sendo o resultados mais notório nas tintas de cor. O teste de baba de caracol indica um melhor desempenho das tintas brancas, particularmente em M e N. Sendo tintas para aplicação em interior, as amostras foram sujeitas a ensaio de manchamento, verificando-se o desempenho superior das tintas de cor, particularmente, com nódos de tom semelhante, no entanto, com manchamento com marcadores, as tintas brancas revelam ser mais laváveis. De uma maneira geral, as tintas brancas são mais permeáveis ao vapor de água e à absorção de água líquida, salientando-se a similitude de valores entre o par P/P1. Dada a possível aplicação sobre cimento, foram realizados testes de resistência à alcalinidade, verificando-se que as tintas de cor apresentam maior grau de repasse, mas menor formação de eflorescências. Por fim, foram realizados ensaios de envelhecimento artificial acelerado, mostrando que de uma maneira geral, as tintas brancas apresentam alteração de cor inferior e menor desenvolvimento de defeitos, no entanto salienta-se o desempenho da tinta O1.

Como possível trabalho futuro, seria interessante alargar o estudo a tintas vendidas em grandes distribuidores comerciais, na medida em que estas se encontram mais acessíveis em termos de preço e facilidade de aquisição, para o cliente comum.

Referências Bibliográficas

17.2: Radical chain reactions - Chemistry LibreTexts (no date). Available at: [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/17%3A_Radical_reactions/17.2%3A_Radical_chain_reactions](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/17%3A_Radical_reactions/17.2%3A_Radical_chain_reactions).

Alger, M. S. M. (1997) *Polymer science dictionary*. Chapman & Hall.

Anderson, C. D. and Daniels, E. S. (2003) *Emulsion polymerisation and latex applications*. Rapra Technology.

Asbeck, W. K. and Loo, M. Van (1949) 'Critical Pigment Volume Relationships.', *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(7), pp. 1470–1475. doi: 10.1021/ie50475a042.

Asua, J. M. (2007) *Polymer reaction engineering*. Blackwell Pub. Available at: h

Australia, O. and C. C. A. (1983) *Surface Coatings: Vol I- Raw Materials and Their Usage*.

Barnes, H. A., Hutton, J. F. (John F. and Walters, K. (1989) *An introduction to rheology*. Elsevier.

Beetsma, J. (1998) 'Alkyd emulsion paints: properties, challenges and solutions', *Pigment & Resin Technology*. MCB UP Ltd, 27(1), pp. 12–19. doi: 10.1108/03699429810194401.

Bieleman, J. (2000) *Additives for coatings*. Wiley-VCH.

Bierwagen, G. (2008) 'The physical chemistry of organic coatings revisited-viewing coatings as a materials scientist', *Journal of Coatings Technology Research*, 5(2), pp. 133–155. doi: 10.1007/s11998-007-9066-4.

Bouchard, M. (1970) 'United States Patent Office PREPARATION OF POLYWNYLACETATE ADHESIVE EMULSIONS'.

Bower, D. I. (2002) *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge: Cambridge University Press. doi: 10.1017/CBO9780511801280.

De Bruyn, H. (1970) 'The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate'.

Canevarolo Jr., S. V. (2006) 'Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros', *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, pp. 139–168.

Carvalho, S. (2001) 'Veículos Fixos Reactivos', *Resiquímica*.

Carvalho, S. (2007) 'Tintas Plásticas para Construção Civil', *Resiquímica*.

Carvalho, S. and Nogueira, J. L. (2006) 'As Características das tintas e as características dos polímeros com que são formuladas', *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 95(Km 6), pp. 24–30.

Cheremisinoff, N. P. (1989) *Handbook of polymer science and technology*. M. Dekker.

Coleman, M. M. and Painter, P. C. (1998) *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text*.

Condensation Polymers - Chemistry LibreTexts Available at:

https://chem.libretexts.org/Core/Organic_Chemistry/Polymers/Condensation_Polymers

Cowie, J. M. G. and Arrighi, V. (2007) 'Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials', *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, p. 463. doi:

10.1080/00107510902992270.

Đuriković, R. and Ágošton, T. (2007) 'Prediction of optical properties of paints', *Open Physics*, 5(3). doi: 10.2478/s11534-007-0025-6.

Dutt, N. V. K. and Prasad, D. H. L. (1985) 'Relationships between rheological properties and paint performance', *Pigment & Resin Technology*, 14(1), pp. 10–18. doi: 10.1108/eb042095.

Elias, H. G. (1977) *Macromolecules: Structure and Properties*.

Elliott, P. T. et al. (1997) 'Particle Coalescence', in, pp. 57–70. doi: 10.1021/bk-1997-0663.ch004.

Elvers, B. and Bellussi, G. (2011) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH.

Farwaha, R. and Gomes, L. (2010) 'Vinyl acetate-versatic acid vinyl ester copolymer for masonry coatings', *Jct Coatings Tech* 7.

Fasano, David; Jean-Pierre, Alain; Guy, G. (2009) 'High gloss extended alkyd emulsion paints'. Available at: <https://patents.google.com/patent/US8470910>

Geurts, J., Bouman, J. and Overbeek, A. (2008) 'New waterborne acrylic binders for zero VOC paints', *Journal of Coatings Technology Research*, 5(1), pp. 57–63. doi: 10.1007/s11998-007-9036-x.

Goldschmidt, A. and Streitberger, H.-J. (2007) *Basics of coating technology*.

Goldschmidt, A., Streitberger, H.-J. and Goldschmidt, A. (2007) *BASF handbook on basics of coating technology*. Vincentz Network.

Gooch, J. W. (2002) *Emulsification and polymerization of alkyd resins, Topics in applied chemistry*. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.

Grunlan, M. A., Xing, L.-L. and Glass, J. E. (1997) 'Waterborne Coatings with an Emphasis on Synthetic Aspects: An Overview', in, pp. 1–26. doi: 10.1021/bk-1997-0663.ch001.

Harkins, W. D. (1947) 'A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization', *Journal of the American Chemical Society*, 69(6), pp. 1428–1444. doi: 10.1021/ja01198a053.

Hofland, A. (1997) 'Making Paint from Alkyd Emulsions', in, pp. 183–195. doi: 10.1021/bk-1997-0663.ch010.

Karger-Kocsis, J. (1994) *Paints, coatings and solvents, Composites Science and Technology*. doi: 10.1016/0266-3538(94)90094-9.

Khorassani, M. et al. (2005) 'Estimation of Critical Pigment Volume Concentration in Latex Paint Systems Using Gas Permeation', *Iranian Polymer Journal*, C(11), pp. 1000–1007.

Koleske, J. V. (2006) 'Mechanical Properties of Solid Coatings', in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/9780470027318.a0608.

KOLESKE, J. V. (2012) *Paint and Coating Testing Manual: 15th edition of the Gardner-Sward handbook, ASTM Stock Number: MNL17-2nd*. doi: 10.1002/col.5080200415.

Krause, S. (2000) 'Polymer Chemistry: An Introduction, 3rd Edition (Stevens, Malcolm P.)', *Journal of Chemical Education*. Division of Chemical Education, 77(1), p. 35. doi: 10.1021/edo77p35.

Kroschwitz, J. I. and Seidel, A. (2004) *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley-Interscience.

Lambourne, R. (Ronald) and Strivens, T. A. (1999) *Paint and surface coatings : theory and practice*. Woodhead Pub. Ltd.

Lucas, E. F., Soares, B. G. and Monteiro, E. C. (2001) *Caracterização de polímeros determinação de peso molecular e análise térmica*. E-papers. Available at: https://books.google.pt/books?id=yQ_ZS9kIpCoC&hl=pt-BR&output=html_text&source=gbs_navlinks_s

Mackley, M. R. (1994) *Fundamental principles of polymeric materials*, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. doi: 10.1016/0923-0467(94)80011-1.

Mano, E. B. and Mendes, L. C. (2004) 'Introdução a Polímeros', p. 208. doi: 04-0197.

Marrion, A. (2004) *The chemistry and physics of coatings*. Royal Society of Chemistry.

Materials and Paint Finishes Available at:

http://www.hoffmanonline.com/stream_document.aspx?rRID=16167&pRID=16166

Matthews, M. S. (2005) 'Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science (David M. Teegarden)', *Journal of Chemical Education*. Division of Chemical Education , 82(2), p. 213. doi: 10.1021/ed082p213.2.

Matyjaszewski, K. (Krzysztof) and Davis, T. P. (Thomas P. (2002) *Handbook of radical polymerization*. Wiley-Interscience. A

Odian, G. G. (2004) *Principles of polymerization*.

Onyon, P. F. (1972) *Textbook of polymer science*, *Polymer*. doi: 10.1016/0032-3861(72)90126-7.

Felipetto, E. (2003) 'PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS'. Available at: http://www.tecomplasticos.com.br/PDF_Injetoras/Proc_polimeros.pdf

Para, M. (2014) 'Polímeros e Materiais Poliméricos- Manual para o Professor', pp. 1-34..

Peacock, A. J. and Calhoun, A. (2006) 'Polymer Chemistry', in *Polymer Chemistry*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, pp. 21-43. doi: 10.3139/9783446433434.002.

Priest, W. J. (1952) 'Partice Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate', *The Journal of Physical Chemistry*, 56(9), pp. 1077-1082. doi: 10.1021/j150501a010.

Ramirez, L. A., Liljestrand, H. M. and Corsi, R. L. (2010) 'Fate of a coalescing aid after latex paint application', *Journal of Coatings Technology and Research*. Springer US, 7(3), pp. 291-300. doi: 10.1007/s11998-009-9194-0.

Rubinstein, M. and Colby, R. H. (2003) 'Polymer physics', *Polymer International*, p. 440. doi: 10.1002/pi.1472.

Saunders, K. J. (1988) 'Basic Concepts', in *Organic Polymer Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 1-45. doi: 10.1007/978-94-009-1195-6_1.

Schweitzer, P. a. (2006) *Paint and Coatings - Applications and Corrosion Resistance*. doi: 10.1108/prt.2006.12935aac.003.

Siesholtz, H. W. and Cohan, L. H. (1949) 'Calcium Carbonate Extender Pigments', *Industrial & Engineering Chemistry*. American Chemical Society, 41(2), pp. 390-395. doi: 10.1021/ie50470a031.

Sperling, L. H. (2006) *Introduction to Physical Polymer Science*, *Introduction to physical Polymer Science*. doi: 10.1021/ed078p1469.1.

Stieg, F. B. (1973) 'The influence of PVC on paint properties', *Progress in Organic Coatings*,

1(4), pp. 351-373. doi: 10.1016/0300-9440(73)85003-9.

Stoye, D., Freitag, W. and Wiley InterScience (Online service) (1998) *Paints, coatings, and solvents*. Wiley-VCH.

Stuart, B. H. (2007) 'Polymer Analysis', *Polymer Analysis*, pp. 1-279. doi: 10.1002/9780470511343.

Talbert, R. et al. (2013) 'Paint Technology Handbook', *Ecosystems and Human Well-being: A Framework for Assessment* file:///D:/misi_24/paint/lead content in paint/lead in enamel decorative paints national paint testing results, a nine country study.pdf, 12(16), pp. 81-87. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.

Tangram Technology Ltd. - TI-Polymer - PP - Controlled Rheology (2018). Available at: http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PP_Controlled-Rheology.html (Accessed: 11 January 2018).

'The Glass Transition'. Polymer Science Learning Center. Available at: <http://pslc.ws/macrog/tg.htm>

Thickett, S. C. and Gilbert, R. G. (2007) 'Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms', *Polymer*. Elsevier, 48(24), pp. 6965-6991. doi: 10.1016/J.POLYMER.2007.09.031.

TiO₂ Basics for Paint Appearance and Performance (2002) *Paint & Coatings Industry*. Available at: <https://www.pcimag.com/articles/83622-tio2basics-for-paint-appearance-and-performance> (Accessed: 15 January 2018).

Topham, A. (1977) 'Dispersing agents for pigments in organic liquids', *Progress in Organic Coatings*. Elsevier, 5(3), pp. 237-243. doi: 10.1016/0300-9440(77)80013-1.

Tracton, A. a (2007) *Coatings Materials and Surface Coatings*.

Tracton, A. A. (2006) *Coatings Technology Handbook*. doi: 10.1201/9781420027327.ch62.

Urban, D. and Takamura, K. (2002) *Polymer Dispersions and their Industrial Applications*.

Weldon, D. G. (2009) *Failure Analysis of Paints and Coatings: Revised Edition, Failure Analysis of Paints and Coatings: Revised Edition*. doi: 10.1002/9780470744673.

Yamak, H. B. (2013) 'Emulsion Polymerization : Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers', *Emulsion Polymerization*, pp. 35-73. doi: 10.5772/51498.

Yang, Y., Sheerin, R. and Caldwell, N. (2009) 'PAINT COMPOSITIONS WITH LOW-OR ZERO-VOC COALESCENCE AIDS AND NANO-PARTICLE PIGMENTS'. Available at: <https://patentimages.storage.googleapis.com/10/2b/f4/2432b2a9cdf15c/US20090149591A1.pdf>

Yi, W., Zhonghua, C. and Fei, Y. (2016) 'Coalescing Aid Influences on Acrylic Latexes Property and Film Formation Process', *Indian Journal of Materials Science*. Hindawi, 2016, pp. 1-8. doi: 10.1155/2016/1380791.

Young, R. J. (Robert J. and Lovell, P. A. (Peter A. . (1991) *Introduction to polymers*. CRC Press.

Anexo A

Neste anexo, apresentam-se os resultados que completam o ensaio de manchamento realizado para as tintas mate brancas e de cor.

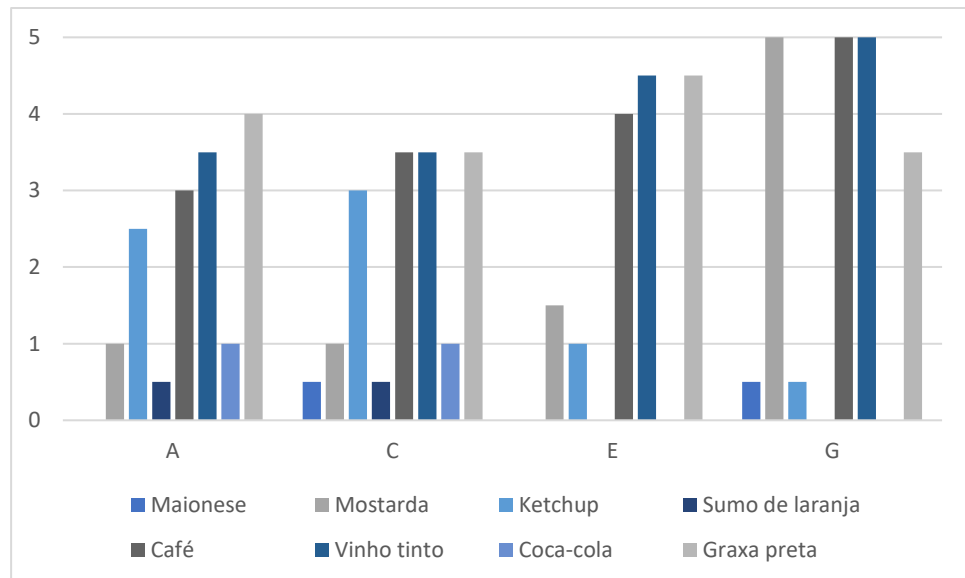


Figura A.1 – Resistência ao manchamento com passagem de pano absorvente das tintas mate brancas

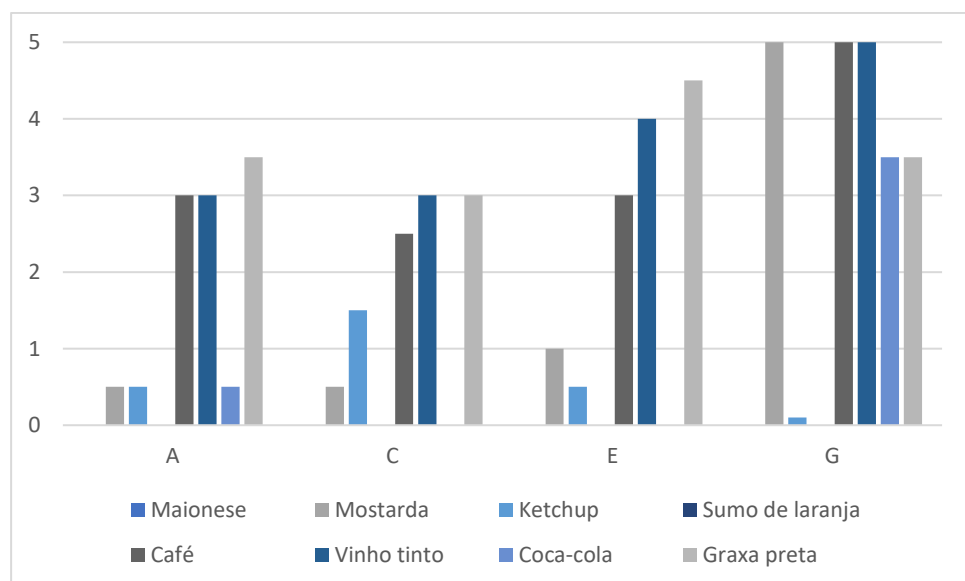


Figura A.2 – Resistência ao manchamento com limpeza com água das tintas mate brancas

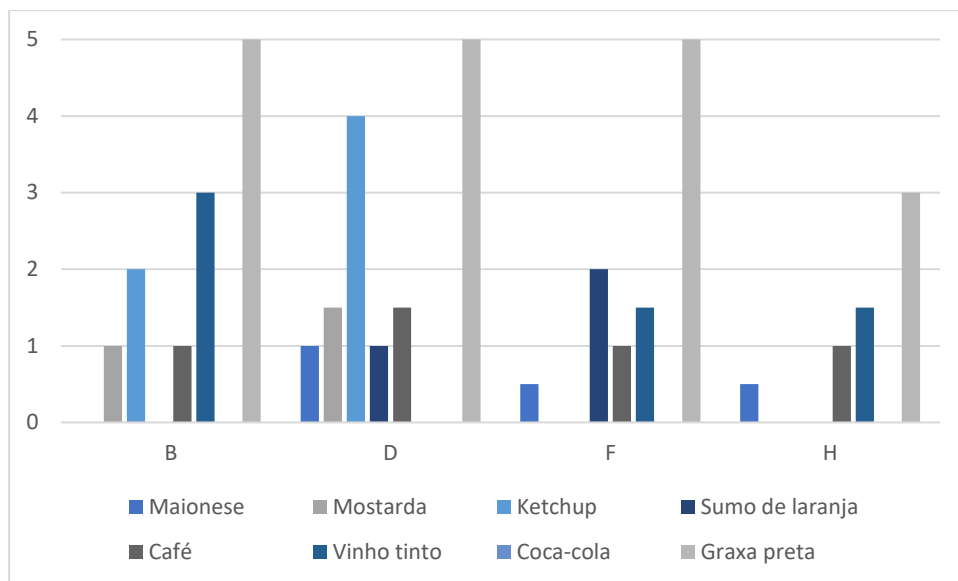


Figura A.3 – Resistência ao machamento com passagem de pano absorvente nas tintas mate de cor

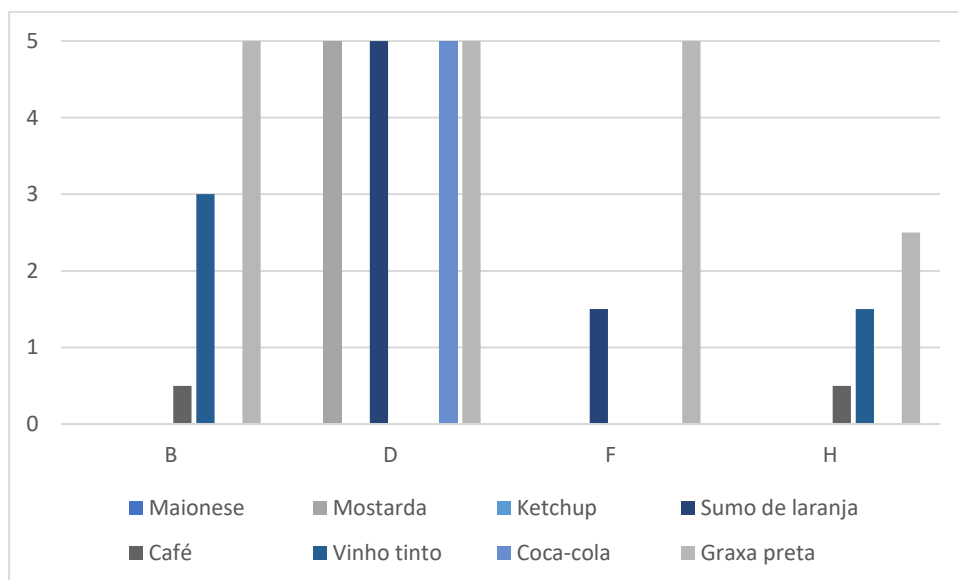


Figura A.4 – Resistência ao manchamento com limpeza com água das tintas mate de cor